

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Utilização de cargas funcionais em tintas em pó

Tese de Mestrado

de

Alexandra Soares Antunes

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CIN/unidade de I&D



Orientador na FEUP: Professor Doutor Adélio Mendes

Orientadores na CIN: Dra. Salomé Teotónio

Eng.º Mário João Azevedo



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Departamento de Engenharia Química

Julho de 2014

“ Recomeça...
Se puderes
Sem angústia
E sem pressa
E os passos que deres,
Nesse caminho duro
Do futuro
Dá-os em liberdade.
Enquanto não alcances
Não descanses.
De nenhum fruto queiras só metade.

E nunca saciado,
Vai colhendo ilusões sucessivas do pomar.
Sempre a sonhar e vendo
O logro da aventura.
És homem, não te esqueças!
Só é tua a loucura
Onde, com lucidez, te reconheças...”

Miguel Torga

Agradecimentos

Não podia deixar de agradecer a todos aqueles que contribuíram para que esta experiência tenha valido a pena desde o primeiro minuto.

Aos meus pais e irmãs, que sempre me apoiaram nesta jornada. Obrigada pelo vosso interesse e pelo vosso incentivo.

À minha restante família, particularmente àqueles que estão longe, obrigada por terem estado sempre do meu lado.

À Raquel, pela amizade de mão cheia. Obrigada por me encorajares e pela presença forte que tiveste nestes últimos anos.

Ao João, que acreditou neste projeto quando ainda 90% estava por fazer.

Ao Rui e ao Tiago, obrigada pelo vosso carinho e pela amizade.

Ao meu grupo de amigos de longa data, obrigada!

Ao Professor Adélio Mendes, por me ter desafiado nas inúmeras etapas deste projeto. O meu agradecimento sincero pela disponibilidade inquestionável e por todo o apoio que me deu.

Ao Rui Cruz e à Vera Gonçalves, obrigada pela ajuda e pela contribuição positiva neste trabalho.

À Dra. Etelvina e à Eng.^a Fernanda Oliveira, por terem aberto portas a esta oportunidade e pelo acompanhamento que me deram.

À Dra. Salomé Teotónio, ao Eng.^o Mário João Azevedo e ao Eng.^o José Carlos Lopes, o meu agradecimento profundo. O acompanhamento que me deram superou todas as minhas expectativas.

À Diana Valdoleiros, por tudo o que me ensinou e pelo apoio incondicional que me deu durante este estágio.

Ao Sílvio, Rui, Carla, Elsa, Isabel, Marisa, Francisco, Alexandra e Pedro, obrigada pelos sorrisos, pelas gargalhadas e pela vossa experiência. Obrigada por me terem acolhido tão bem!

Resumo

As cargas usadas na tinta em pó são produzidas, natural ou sinteticamente, a partir de compostos inorgânicos. Podem contribuir para a definição das propriedades do produto final, sendo uma variável que pode, em alguns casos, ser otimizada. A realização desta dissertação permitiu, numa primeira fase, selecionar e caracterizar diversas cargas apropriadas para tinta em pó. A seleção de cargas a estudar teve, como base, o conhecimento prévio e a forma como potencialmente poderiam afetar as propriedades do revestimento de tinta em pó. Após a formulação de tintas com as diferentes cargas e combinações de cargas, caracterizaram-se os revestimentos quanto à sua resistência à humidade, propriedades mecânicas, propriedades anticorrosivas, propriedades reológicas, entre outras.

Este estudo permitiu criar uma base de dados empírica relativamente ao efeito da introdução dessas cargas nas diversas propriedades das tintas em pó. Algumas das propriedades típicas das cargas mostraram ter um efeito importante nos resultados finais, nomeadamente a morfologia das cargas, a absorção de óleo, a afinidade carga-ligante e o carácter hidrofílico/hidrofóbico das cargas.

O projeto realizado é de carácter inovador, tanto ao nível da empresa quer ao nível do estado da arte atual, tendo como objetivo trazer vantagens competitivas e diferenciadoras aos produtos CIN.

Palavras Chave: tintas em pó, cargas, funcionalizações

Abstract

Fillers used in powdercoating can be produced naturally or synthetically from inorganic compounds. They may contribute to properties definition of the the final product, being a variable that, in some cases, can be optimized.

Firstly, this study allowed to select and characterize several fillers which were considered to be appropriate to powdercoating applications. Fillers` selection process was based on previous knowledge together with how the selected charges would potentially affect the powdercoating properties. Following the elaboration of paints with different fillers or combination of fillers, the coatings were characterized regarding their resistance to humidity, mechanical properties, anticorrosion properties, rheological properties, among others.

This study allowed the development of an empirical data base concerning the effect of the introduction of these fillers in several properties of powdercoating. Some of the more commonly fillers properties showed to be particularly relevant for the final results namely filler morphology, oil absorption, filler-binder affinity and hidrophilic/hidrophobic behavior.

This project has an innovative character, both at company and state of art levels. Also, this study aims to bring a competitive advantage and a differentiating characteristics to some of the CIN products.

Keywords: *powdercoating, fillers, functionalizations*

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

(Alexandra Soares Antunes)

Índice

1.	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto.....	1
1.1.1	Tintas em pó.....	2
1.1.2	Processo de produção	2
1.1.3	Principais componentes de uma tinta em pó	4
1.1.4	Cargas	6
1.2	Contributos do Trabalho	8
1.3	Organização da Tese	8
2	Estado da Arte	9
2.1	Características mecânicas	10
2.2	Brilho	11
2.3	Classificação do aspeto superficial: estendimento (flow)	12
2.4	Resistência à humidade (esbranquiçamento).....	12
2.5	Corrosão.....	13
2.6	Resistência ao escorrido (pill flow)	15
2.7	Carga inovadora - informação complementar.....	16
3	Materiais e Métodos experimentais	17
3.1	Caracterização das cargas	20
3.2	Métodos experimentais utilizados.....	25
3.2.1	Processo de produção das tintas em pó.....	25
3.2.2	Teste de resistência ao escorrido (pill flow).....	25
3.2.3	Estendimento da película de tinta seca (flow)	26
3.2.4	Resistência à humidade (whitening).....	26
3.2.5	Características mecânicas	27
3.2.6	Ensaio de nevoeiro salino neutro.....	29
4	Apresentação de Resultados e Discussão	30
4.1	Produto tipo 1.....	31

4.1.1	Teste de resistência ao escorrido (<i>pill flow</i>) - Norma NCIN 162.....	31
4.1.2	Estendimento (flow).....	32
4.1.3	Resistência à humidade - Norma NCIN155.....	33
4.1.4	Características Mecânicas	34
4.1.5	Ensaio de nevoeiro salino neutro - Norma ISO 9227	37
	Brilho	39
4.2	Produto tipo 2.....	39
4.3	Ranking (ordenação de cargas)	40
5	Conclusões.....	42
5.1	Outros Trabalhos Realizados	43
5.2	Trabalho Futuro	43
5.3	Apreciação final	43
	Anexo A Exemplos-Estado da Arte.....	48
	Anexo B Morfologia das cargas.....	50
	Anexo C Imagens de alguns testes realizados.....	53
	Anexo D Regimes de cura e caracterização dos provetes utilizados para cada teste.....	55
	Anexo E Resultados-Critério de avaliação (Produto tipo 1).....	57
	Anexo F Resultados dos testes realizados (Produto tipo 1)	60
	Anexo G Resultados dos testes realizados (Produto tipo 2)	67
	Anexo H Gráficos <i>radar</i> (cargas estudadas no Produto tipo 1)	69
	Anexo I Discussão de resultados.....	81
	Anexo J Exemplos de alguns provetes	82
	Anexo K Pigmentos termocrómicos.....	84

Índice de Figuras

<i>Figura 1 - Representação esquemática do processo de produção das tintas em pó. Adaptação de (8)</i>	<i>3</i>
<i>Figura 2- Representação esquemática do processo de aplicação electostática das tintas em pó, método corona. Adaptado de (11)</i>	<i>4</i>
<i>Figura 3- Processo laboratorial de produção das tintas em pó.....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 4 - Teste de resistência ao escorrido para sete ensaios distintos, incluindo o ensaio de referência</i>	<i>25</i>
<i>Figura 5- Padrões do PCI (Powder Coating International).....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 6 - Na imagem i) aspeto do revestimento antes do teste; ii) aspeto do revestimento após o teste; iii) espectrofotómetro X-RITE.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 7- Resultados obtidos no teste de resistência ao escorrido (pill-flow)</i>	<i>31</i>
<i>Figura 8 - Resultados do teste de resistência ao escorrido e da classificação atribuída pelos padrões de PCI (estendimento).....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 9- Resultados obtidos no teste de resistência à humidade.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 10 - Resultados da resistência à riscagem (Agulha)</i>	<i>35</i>
<i>Figura 11 - Resultados do teste de resistência à abrasão (Taber).....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 12- Resultados do teste de resistência à projeção de gravilha</i>	<i>37</i>
<i>Figura 13 - Resultados obtidos para a resistência à corrosão no corte e na aresta</i>	<i>38</i>
<i>Figura 14- Ranking (ordenação de cargas)</i>	<i>40</i>
<i>Figura 15- Gráfico radar para a carga A.2, carbonato de cálcio.</i>	<i>41</i>

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1- Propriedades típicas das cargas. Adaptado de (18)</i>	<i>7</i>
<i>Tabela 2- Formulações de referência.....</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 3- Constituição do Grupo A: cargas tradicionais</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 4 - Constituição do Grupo B: cargas adicionadas como aditivo</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 5 - Constituição do Grupo C: cargas alternativas</i>	<i>19</i>
<i>Tabela 6 - Propriedades e funções expectáveis das cargas do Grupo A (17).....</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 7 - Propriedades e funções expectáveis das cargas do Grupo B (17)</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 8 -Propriedades e funções expectáveis das cargas do Grupo B (continuação) (17)</i>	<i>22</i>

<i>Tabela 9 - Propriedades e funções expectáveis das cargas do Grupo C (17)</i>	<i>23</i>
<i>Tabela 10 - Propriedades e funções expectáveis das cargas do Grupo C (continuação) (17)</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 11- Resultados obtidos para o produto tipo 2</i>	<i>39</i>

Notação e Glossário

a^*	Eixo que define a tonalidade da cor (segundo o modelo CIE $L^*a^*b^*$)
b^*	Eixo que define a define a intensidade ou impureza da cor (segundo o modelo CIE $L^*a^*b^*$)
l	Razão de desgaste (%)
n	número de ciclos
ΔL^*	Diferença medida no eixo L^* entre um padrão e uma amostra

Índices

i	inicial
f	final
exp.	Experimental
ref.	referência

Lista de Siglas

BE	<i>Bio-based polyester</i>
CIN	Corporação Industrial do Norte, S.A
COVs	Compostos orgânicos voláteis
I&D	Investigação e Desenvolvimento
HAA	B-hidroxiálquilamida
MMT	montomorillonite
PCI	Powder Coating International
VGCF-CI	<i>Vapour grown carbon filler-carga inovadora</i>

1. Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

As tintas em pó surgiram nos anos 50 do século passado, para dar resposta a novas exigências ambientais (1). São aplicadas, essencialmente, em superfícies metálicas, não tendo emissões de solventes e tendo uma taxa de rejeitados muito baixa, ca. 5 %, relativamente a outras aplicações alternativas, nomeadamente, tintas líquidas (2). Entre outras aplicações, as tintas em pó são usadas, por exemplo, no mercado de revestimentos do mobiliário de escritório, na pintura dos eletrodomésticos, na indústria automóvel e no revestimento de perfis de alumínio para arquitetura. Sendo tintas industriais, têm de obedecer a normas internacionais muito exigentes; a tecnologia das tintas em pó tem conhecido um grande avanço tanto em termos do conhecimento científico, como tecnológicos.

Em 2007 foi criada a CIN INDÚSTRIA S.A, por cisão da CIN S.A, com o objetivo de otimizar a intervenção, no mercado das tintas industriais, no qual a CIN S.A é líder desde 1958. A marca MEGADUR é líder em Portugal desde a década de 90, tendo iniciado a produção deste tipo de tintas em 1988. Em 1999 construiu uma unidade fabril autónoma, responsável pela sua produção. Em 2011 incrementou o número de linhas de produção da sua fábrica, com potencial de produção de $14 \text{ ton} \cdot \text{ano}^{-1}$ (3) (4). As tintas em pó representam 11 % da faturação do Grupo. Uma grande percentagem da produção é destinada ao mercado europeu, nomeadamente Alemanha, Espanha e França. O Grupo CIN tem centros de I&D e laboratórios em Portugal, Espanha, França, Angola e Moçambique. O mais recente e inovador centro de I&D está localizado na Maia, tendo iniciado a sua atividade em 2010 (3).

Sendo as tintas em pó uma tecnologia moderna, a necessidade de I&D é muito elevada. A MEGADUR aceitou este desafio e tem conseguido lançar, no mercado internacional, produtos competitivos, tanto em termos de especificações técnicas como em termos de impacto ambiental. O presente projeto insere-se nessa estratégia. Espera-se que a introdução de cargas funcionais, um dos constituintes da tinta em pó, possa trazer vantagens competitivas e diferenciadoras dos produtos CIN, como por exemplo, melhorando propriedades anticorrosivas, resistência à humidade, resistência à abrasão, resistência à riscagem, aspeto de película, entre outras. Pensa-se poder melhorar estas propriedades, introduzindo novas funcionalidades nas cargas e procurando matérias-primas alternativas às já tradicionalmente usadas.

1.1.1 Tintas em pó

O processo de acabamento de superfícies metálicas com revestimento de pó foi desenvolvido na década de 1950, como uma alternativa aos revestimentos líquidos (1). Os métodos de aplicação eram, nessa altura, pouco eficientes levando a taxas de desperdício elevadas e a uma enorme dificuldade em obter uniformidade nos filmes aplicados.

Gemmer (5), desenvolveu o primeiro método de aplicação de polivinilcloroetileno (PVC) em pó. Este tipo de revestimento era aplicado em peças metálicas, sob a forma de pó em leito fluidizado.

Dez anos depois, surgiram os primeiros revestimentos de tintas em pó usando polímeros termoendurecíveis, aplicados com pistola electrostática. As primeiras aplicações de tinta em pó, foram feitas em tubagens, para proteção anticorrosiva e em motores, para promover o isolamento elétrico. A crescente necessidade de reduzir a poluição do ar e da água, combinada com o aumento do custo das matérias-primas (particularmente, nos derivados de petróleo) leva a que as tintas em pó tenham uma crescente procura na indústria de acabamento (6).

Em comparação com os revestimentos líquidos, as tintas em pó oferecem um número significativo de vantagens. O pó está imediatamente pronto a ser usado, pois não requer diluição; a aplicação é relativamente fácil para um operador; o desperdício durante a aplicação é menor; a libertação de COVs é residual; as propriedades do filme curado são superiores, nomeadamente nas características mecânicas, como as resistências à abrasão e ao choque; o custo do produto final é inferior. No entanto, este tipo de tintas tem, também, algumas desvantagens relativamente às tintas líquidas: o ajuste da cor é mais difícil; o substrato deve ser condutor, uma vez que as partículas de pó são aplicadas através de um meio electrostático; a aplicação eletrostática torna-se difícil em substratos com geometrias complexas (exemplo: gaiolas de faraday); é difícil aplicar camadas com espessura fina (<40 µm) devido ao aparecimento de defeitos superficiais, tais como a casca de laranja e as crateras; possui limitações no tipo de substrato devido à elevada temperatura do processo de cura, tipicamente acima de 140 °C (6) (7) (8) (9).

1.1.2 Processo de produção

O processo de produção industrial de uma tinta em pó compreende quatro etapas distintas:

i) pesagem e pré-mistura; ii) extrusão; iii) micronização; iv) enchimento e armazenagem.

Numa primeira fase, os componentes da tinta são pesados e posteriormente alimentados a um pré-misturador, de onde resulta uma mistura pré-homogénea. Esta mistura é, então, alimentada de forma contínua a uma extrusora, onde se dá a fusão da resina que irá, então,

envolver os outros componentes. Daqui resulta uma mistura homogênea que é arrefecida até solidificar, sendo em seguida triturada em pastilhas de tinta. As pastilhas são, em seguida, moídas no moinho até à distribuição granulométrica pretendida. É utilizado um ciclone e um peneiro para eliminar as partículas de maiores dimensões, que afetariam o aspecto visual do filme de tinta, e as partículas demasiado pequenas, responsáveis por problemas, aquando da aplicação, nomeadamente a formação de aglomerados. O tamanho das partículas do pó resultante deve estar compreendido entre 10 e 100 μm , com diâmetro médio de 40 μm .

A última etapa diz respeito à etapa de enchimento. É nesta etapa que são adicionados os agentes de facilitação de escoamento, designados por *free flow*. Estes facilitam o processo de fluidização das tintas em pó e permitem que, durante o período de armazenamento, o pó consiga resistir à tendência de aglomeração das partículas (7) (8).

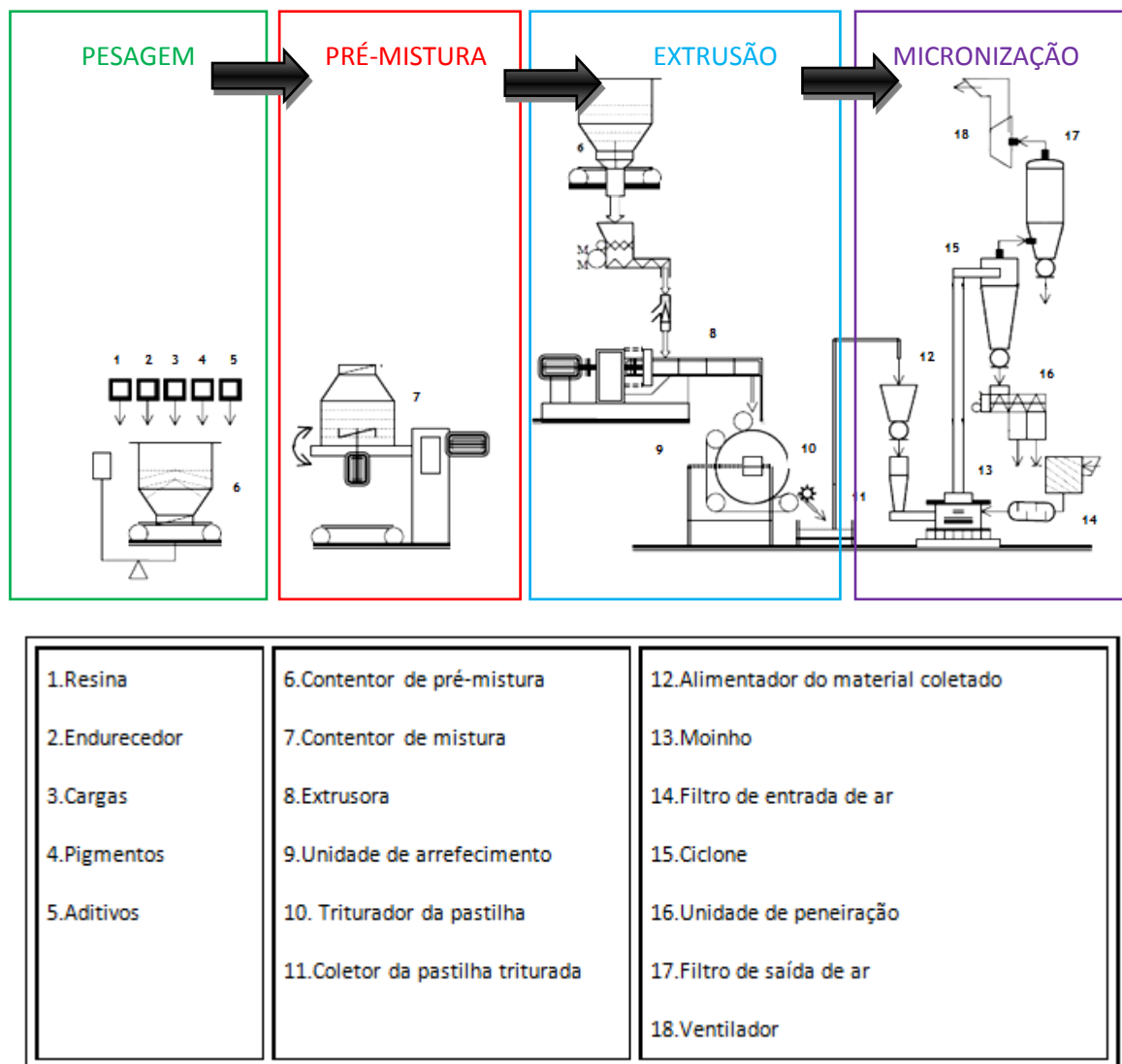


Figura 1 - Representação esquemática do processo de produção das tintas em pó. Adaptação de (8)

Aplicação da tinta em pó

O processo de pintura electrostática é baseado na lei fundamental de que as partículas eléctricas de sinais opostos se atraem. Quando estas partículas estão situadas num campo eléctrico, tendem a alinhar-se nas linhas de força do campo. O campo eléctrico obtém-se mediante a criação de diferença de potencial entre a peça de trabalho que está ligada à terra e a cabeça da pistola que está ligada a um gerador de alta tensão. A carga eléctrica (negativa) é transmitida às partículas de pó, mediante um eléctrodo situado próximo do bico da pistola (Norma NCIN 018).

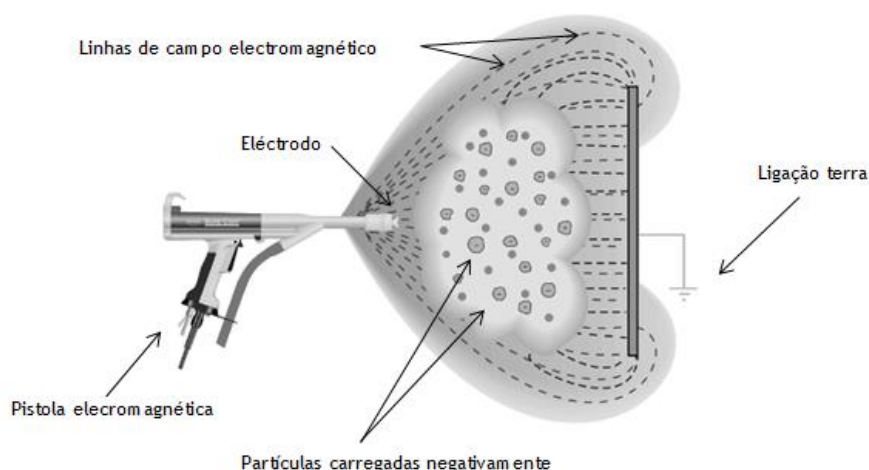


Figura 2- Representação esquemática do processo de aplicação electrostática das tintas em pó, método corona.

Adaptado de (11)

1.1.3 Principais componentes de uma tinta em pó

As tintas em pó podem ser termoplásticas ou termoendurecíveis. As resinas termoplásticas são polímeros que fluem para dar forma a um revestimento uniforme, quando aquecidos até à sua temperatura de fusão. O revestimento termoplástico funde no substrato sem que nenhuma reação química ocorra. Este tipo de revestimento pode ser removido quimicamente ou por aquecimento do substrato. A aderência da película e o desempenho mecânico deste tipo de tintas é inferior ao dos revestimentos termoendurecíveis (7). A CIN Indústria apenas fabrica tintas em pó termoendurecíveis.

Os sistemas de resinas termoendurecíveis são caracterizadas por terem um peso molecular mais baixo e necessitarem de um processo de cura, na qual o polímero reage quimicamente com o endurecedor e obtém-se como produto um polímero de elevado peso molecular. Este tipo de revestimento é caracterizado por não fundir, quando lhe é aplicado calor novamente. As resinas termoendurecíveis apresentam, também, uma excelente aderência ao metal, o que permite, em muitos casos, eliminar a aplicação de um primário. Este tipo de tintas em pó é objeto deste estudo (7) (9).

A constituição típica de uma tinta em pó termoendurecível compreende os seguintes componentes: resina (ligante), endurecedor, pigmentos, cargas e aditivos. A escolha da resina é muito importante, uma vez que dela dependem as propriedades básicas de uma tinta em pó, como por exemplo, o ponto de fusão, brilho, resistência química, estendimento e nivelamento da película de tinta. Também é responsável pela aderência ao substrato. Os tipos de resinas mais utilizados incluem as epoxi, poliéster, acrílicas, híbrido (epóxi +poliéster) e poliuretanos (7). Neste trabalho, utilizaram-se dois tipos de resinas: poliéster-carboxilado e um poliéster-hidroxilado (poliuretano).

As tintas em pó de poliéster, utilizam-se para o uso exterior devido à resistência à degradação de propriedades, por exposição solar. Apresentam excelentes propriedades: estabilidade ao calor e à luz, retenção de cor e brilho, resistência à intempérie e ainda bom desempenho mecânico, nomeadamente na flexibilidade e na aderência (7) (12). Os dois tipos de endurecedores mais utilizados, em poliésteres, são B-hidroxialquilamida e tetrametoximetil glicouril. Neste trabalho, o endurecedor usado foi a B-hidroxialquilamida. Este composto é tetrafuncional, o que o torna muito reativo durante o processo de cura. A maior desvantagem deste tipo de resina/endurecedor é a libertação de água, aquando da reação e que deve ser libertada, por evaporação, durante a cura, para evitar a formação de defeitos na superfície do revestimento, tipicamente designado por *pinholes* (cabeças de agulha). O poliéster-hidroxilado (poliuretano) é uma resina amplamente usada na indústria dos revestimentos, devido a um conjunto de vantagens como: boa resistência à abrasão, boa resistência química, boa adesão, boa resistência a solventes, bom desempenho mecânico e boa durabilidade no exterior (9) (12).

Os agentes de cura, ou endurecedores, alteram o tipo de estrutura polimérica formada com a resina, bem como definem o grau de ligações cruzadas, a uma dada temperatura. O grau de ligações, por sua vez, reflete-se, também, no nível de brilho, bem como efeitos superficiais (exemplo, casca de laranja) e de textura. O endurecedor deve ser inerte à temperatura ambiente, reagindo tipicamente a temperaturas entre 140 a 200 °C (9) (7).

Os pigmentos são componentes orgânicos ou inorgânicos, sendo usados, principalmente, para efeitos decorativos. Devem ser resistentes à temperatura, a fim de evitar a ocorrência de alterações ao nível da cor, durante o processo de cura. Os aditivos são componentes utilizados em pequenas quantidades para modificar ou melhorar algumas propriedades. Por exemplo, os agentes de nivelamento e *flow* são usados para minimizar as crateras e a casca de laranja que muitas vezes surgem nas superfícies dos revestimentos. Outro exemplo típico, são os agentes desgaseificantes, como a benzoína, que impedem o aprisionamento de ar na película de tinta. Para além destes, podem encontrar-se aditivos que aumentam a resistência à degradação causada pela radiação UV (7) (8). Uma tinta deve também conter, na sua formulação, cargas. Estas serão objeto de estudo neste trabalho.

1.1.4 Cargas

As cargas usadas na tinta em pó são produzidas, naturalmente ou sinteticamente, a partir de compostos inorgânicos. São usadas para melhorar a dispersão dos pigmentos durante a extrusão e para reduzir o custo final do produto (7) (9). Podem contribuir para a definição das propriedades do produto final, assim como constituem uma variável que pode ser, em alguns casos, otimizada. De uma maneira geral, uma carga deve ser inerte quimicamente; deve ser insolúvel em água e em solventes orgânicos; deve ser não-abrasiva; não tóxica; deve ter uma massa volúmica reduzida e não deve interagir com o ligante (1) (15). As cargas mais comuns na indústria das tintas são: sulfato de bário, carbonato de cálcio, dolomite e wollastonite. Os minerais sílica, quartzo, cristobalites, terras diatomáceas, também fazem parte do grupo de cargas convencionais (8) (15). Para além destas, existem ainda as cargas funcionalizadas. A funcionalização das cargas pode fazer-se, fundamentalmente, de duas formas: pela introdução de grupos O_2 através de uma oxidação parcial, ou através da manipulação química da carga com grupos organosilanos, cuja fórmula geral é $RSiX_3$. Neste último exemplo, R representa um grupo não hidrolisável e X é, tipicamente, um grupo alcoxi hidrolisável (17).

A utilização de cargas, numa formulação de tinta em pó, não tem como único objetivo a redução do custo final do produto. Sendo assim, é importante descrever outras características do produto que são influenciadas pela sua introdução.

- **Densidade do material** - As cargas podem ser usadas para aumentar ou diminuir a densidade do produto final. Existem cargas com densidades compreendidas entre $0,03 \text{ g/cm}^3$ e 10 g/cm^3 ;
- **Permeabilidade** - A permeabilidade a gases e a líquidos são influenciadas pela escolha da carga;
- **Propriedades mecânicas** - Todas as propriedades mecânicas são afetadas pelas cargas. As combinações de várias cargas podem ser selecionadas para otimizar propriedades mecânicas, como por exemplo, fornecer resistência à abrasão e(ou) melhorar a resistência à riscagem;
- **Reologia** - Normalmente as cargas aumentam a viscosidade e contribuem para as características não-Newtonianas do fluido;
- **Morfologia** - A cristalização dos polímeros pode ser afetada pela adição de cargas. As cargas podem aumentar ou diminuir a velocidade de nucleação e, consequentemente, a taxa de cristalização (18).

Para além destas características, muitas outras variáveis estão presentes, quando se adicionam cargas numa formulação, nomeadamente: propriedades de superfície, propriedades óticas,

térmicas e magnéticas, reatividade química, durabilidade e impacto ambiental (18) (19). Estas e outras propriedades das cargas são utilizadas para descrever as matérias-primas, individualmente. O potencial da aplicação das cargas é determinado por um conjunto de propriedades presentes na Tabela 1 mas, frequentemente, outras características devem ser tidas em conta para uma boa seleção de carga ou cargas para uma aplicação específica.

Sumarizando, a carga é um material sólido capaz de alterar física ou quimicamente as propriedades dos revestimentos, pela presença ou pela ausência de interações superficiais e através das propriedades individuais de cada carga (18).

Propriedades típicas das cargas

Para ser possível comparar e caracterizar as cargas é necessário identificar algumas carecterísticas típicas desta matéria-prima.

Tabela 1- Propriedades típicas das cargas. Adaptado de (18)

Propriedades	Descrição
Estado físico	Tipicamente, as cargas, apresentam-se no estado sólido
Composição química	Podem ser orgânicas ou inorgânicas; podem ser constituídas por um ou mais materiais; podem ser funcionalizadas através de alguns grupos químicos
Forma da partícula	Esférica, cúbica, irregular, lamelar, floco, fibra, misturas de diferentes morfologias
Tamanho da partícula	Desde nanómetros a dezenas de milímetros
Distribuição de tamanho de partícula	Dispersão com único tamanho, mistura de vários tamanhos, distribuição gaussiana, distribuição irregular
Área superficial da partícula	Desde 10 até 400 m ² /g.
Associação entre partículas	Isoladas, aglomeradas, agregados ou floculadas
Densidade	Desde 0,03 g/cm ³ (esferas de polímero expandido) até 18,8 g/cm ³ (ouro)
Absorção de óleo	A partir de alguns gramas até 1000 g/100 g de carga

É possível encontrar, na bibliografia, muitas outras propriedades associadas às cargas, nomeadamente: índice de refração, pH, humidade, propriedades elétricas e magnéticas (18).

1.2 Contributos do Trabalho

A realização desta dissertação permitiu, numa primeira fase, selecionar e caracterizar diversas cargas apropriadas para tinta em pó. A seleção de cargas a estudar teve como base o seu conhecimento prévio e a forma como potencialmente poderiam afetar as propriedades do revestimento de tinta em pó. Após a formulação de tintas com as diferentes cargas e combinações de cargas, caracterizaram-se os revestimentos quanto à sua resistência à humidade, propriedades mecânicas, propriedades anticorrosivas, propriedades reológicas, entre outras. Este estudo permitiu criar uma base de dados empírica, relativamente ao efeito da introdução dessas cargas nas diversas propriedades das tintas em pó.

O projeto realizado é de caráter inovador, tanto ao nível da empresa, quer ao nível do estado da arte atual, tendo como objetivo trazer vantagens competitivas e diferenciadoras aos produtos CIN.

1.3 Organização da Tese

No primeiro capítulo, é apresentado e contextualizado o principal objetivo deste trabalho, definindo, genericamente, a tinta em pó. São indicadas algumas vantagens e desvantagens das tintas em pó relativamente às tintas líquidas e explanado o seu processo de produção industrial, bem como os seus principais componentes.

No segundo capítulo, é apresentado o estado da arte e é feita uma revisão bibliográfica sobre diversas cargas que contribuem, significativamente, para melhorar algumas propriedades dos revestimentos. Neste capítulo são também definidas as principais propriedades estudadas neste projeto.

No terceiro capítulo, são descritos os materiais e os procedimentos experimentais normalizados.

No quarto capítulo, são apresentados os resultados e respetiva discussão. Na análise dos resultados destacam-se as melhores cargas para cada propriedade. No fim deste capítulo, é feita uma análise global de todas as cargas, com base num *ranking* (ordenação de cargas).

No quinto capítulo, encontram-se as conclusões deste projeto e uma avaliação final do trabalho realizado.

2. Estado da Arte

As cargas desempenharam, desde sempre, um papel importante na indústria de polímeros. No passado, o aumento do preço, combinado com as faltas em stock de resinas e recursos petrolíferos, estabeleceu uma necessidade urgente no desenvolvimento e aplicação das cargas (19). Hoje, as cargas não servem apenas para suprir a falta de matérias-primas ou para diminuir o custo final do produto. Há, cada vez mais, uma procura por cargas de elevada qualidade e por produtos que cumpram elevados requisitos(15). Assim, as cargas podem contribuir para a definição das propriedades do produto final, assim como constituem uma variável que pode ser, em determinados casos, ajustada.

Alguns avanços científicos e tecnológicos, têm conseguido melhorar a funcionalidade das cargas. As melhorias podem ser feita de diversas formas, quer por modificação química da carga, quer por combinação de diferentes cargas ou até por adição de cargas, como aditivos multifuncionais (21). Wypych (18), explora, em maior detalhe, as modificações químicas das cargas, referindo dois tipos de abordagens para que estas modificações ocorram:

i) aumentando o número de sítios ativos à superfície da carga; ii) pela reação de um grupo funcional, já existente, para alterar a sua composição química (exemplo: grupos silanos).

Quando as cargas são alteradas, quer pela abordagem i) ou ii), tornam-se reativas com outros grupos químicos (modificação da sua funcionalidade) ou quando é alterado o carácter superficial da carga, de hidrofóbico para hidrofílico, ou vice-versa. No entanto, é importante referir que, de um ponto de vista mais generalista, as cargas são, tipicamente, de carácter hidrofílico e a maioria dos materiais poliméricos são, por sua vez, hidrofóbicos (18).

S.Katz & V.Milewki (19), referem que não existe uma carga ideal, já que as múltiplas aplicações finais requerem propriedades químicas, físicas e elétricas totalmente diferentes. Assim, o formulador deve conhecer as funções que cada carga desempenha, assim como deve saber analisar as vantagens e desvantagens de cada carga para ter êxito numa dada aplicação.

Vários autores enumeram um conjunto de características genéricas para que uma carga cumpra os seus requisitos, tais como: baixo custo; insolubilidade em água e em solventes orgânicos; estabilidade ao calor; baixa toxicidade; boa molhabilidade; baixa interação com o ligante; disponibilidade de matéria-prima; baixa absorção de óleo; boa resistência química (1) (8) (15).

Este projeto estudou a importância da introdução de cargas funcionalizadas mas, também, de cargas mais convencionais, em tintas em pó, com vista a melhorar determinadas propriedades, nomeadamente: características mecânicas, como resistência ao choque, aderência

e flexibilidade, resistência à riscagem, resistência à abrasão e resistência à projeção de gravilha; brilho e aspeto superficial (estendimento/*flow*); resistência à humidade (especificação GSB AL 631); resistência à corrosão (nevoeiro salino neutro, caixa de humidade) e características reológicas (resistência ao escorrido/*pill-flow*). Em seguida, será apresentada uma breve definição das propriedades consideradas. Para cada propriedade, serão citados exemplos ilustrativos, encontrados na bibliografia.

Características mecânicas

Para avaliar o efeito das cargas nas características mecânicas, foram realizados diversos testes para determinar a resistência de uma película de tinta à fissuração, por choque, (resistência ao choque); para determinar a resistência dos revestimentos, por pintura, à separação dos substratos, quando a película é cortada até ao substrato, segundo uma configuração tipo quadrícula (teste de aderência) e para determinar a resistência de um revestimento à fissuração quando alongado (teste de flexibilidade). Para além disso, foram também avaliadas as seguintes propriedades: resistência à riscagem (Agulha), resistência à Abrasão (*Taber*) e resistência à projeção de gravilha. Diversos autores fazem referência a alguns exemplos de aplicações de cargas que influenciam muitas das propriedades mecânicas enumeradas anteriormente. Alguns exemplos gráficos podem ser consultados no Anexo A/ Figura A1.

Wypych (18), refere que as cargas, de uma forma geral, melhoram a resistência ao choque. Este autor refere, ainda, que a maioria das cargas apresentam durezas entre 1-3 na escala de Mohs, sendo, portanto materiais macios. As sílicas, apresentam durezas elevadas e são, tipicamente, abrasivas. *Kersten* (23), refere que a adição de talco (5% a 8%) não afeta as propriedades do revestimento. No entanto, a flexibilidade diminui, acentuadamente, para frações volúmicas elevadas de talco. *Gysau* (16), refere que a utilização de cargas nanoparticuladas pode melhorar a resistência à riscagem.

Wypych (18), relata a importância das propriedades de fricção de algumas cargas para a definição de algumas propriedades finais do produto, nomeadamente a resistência à abrasão. Existem cargas com efeito lubrificante e, por outro lado, existem cargas muito abrasivas. As barites, os carbonatos de cálcio e as argilas são exemplos de cargas com efeito lubrificante. O reforço da matriz polimérica aumenta à medida que a concentração de cargas aumenta. O mecanismo de reforço está relacionado com a presença de sítios ativos na superfície da carga, que está disponível para reagir, ou para interagir, com a matriz polimérica. No entanto, este

aumento está limitado pelo efeito que a cargas têm nas propriedades reológicas do compósito. Acima de dada concentração de carga, o efeito de reforço da matriz polimérica perde-se.

Richard (15) estudou o efeito do sulfato de bário, do carbonato de cálcio e da wollastonite no brilho, na aparência da película e na mudança de cor para aplicação em revestimentos superduráveis. Todas as cargas utilizadas mostraram excelentes resultados nos testes de flexibilidade, resistência ao choque e na dureza lápis.

Um estudo levado a cabo por *Kalae* (24), investigou o efeito de cargas nanoparticuladas de carbonato de cálcio revestido com ácido esteárico nas seguintes propriedades: morfologia do produto final, adesão e dureza. O sistema em estudo foi uma resina epoxi/poliéster. Os resultados obtidos através de XRD, TEM e SEM indicaram uma boa dispersão de $n\text{CaCO}_3$, na matriz. Foi, também, descoberto um efeito catalítico de $n\text{CaCO}_3$ na reação de cura de resina, para além de melhorias na adesão e na dureza do revestimento. Um estudo realizado por *Mirabedini & A.Kiamanesh* (25) avalia o efeito de micro e nanoparticulados nas propriedades mecânicas e nas propriedades de adesão num revestimento não pigmentado, à base de uma resina poliéster. As duas cargas incorporadas foram hidróxido de alumínio, dióxido de titânio e fumo de sílica em diferentes percentagens volúmicas. Os resultados mostraram que um tratamento feito ao fumo de sílica, com *dimethyl dichlorosilane*, conduzem a melhorias nas propriedades mecânicas e na adesão do revestimento devido a uma melhor dispersão das partículas, na matriz polimérica, e uma interação química favorável entre os grupos silanos à superfície dos nanoparticulados e o polímero.

Sander (13) refere que é possível encontrar talcos com diferentes morfologias: fibrosa, lamelar, acicular ou nodular. Os talcos nodulares melhoram as propriedades de adesão do filme da película de tinta. Os talcos aciculares podem melhorar a força (mecânicas), tal como os talcos lamelares.

Brilho

O efeito da introdução das cargas no brilho da película de tinta também foi analisado neste trabalho. O brilho depende, sobretudo, da espessura do filme e da quantidade da carga. Por sua vez, o brilho é muito influenciado pelo tamanho e forma da partícula e pela distribuição do tamanho das partículas (17). *Richard* (15) refere que a carga *wollastonite* é útil para formulações de tinta em pó de baixo brilho. É possível ajustar o brilho com dois tipos de cargas com a mesma natureza química, mas com diferentes tamanhos de partícula (17).

Classificação do aspeto superficial: estendimento (flow)

O estendimento das películas de tinta está relacionado com o aparecimento de casca de laranja na superfície dos revestimentos. Embora não exista nenhuma norma internacional para este teste, é possível fazer uma avaliação, segundo um método de comparação com padrões do PCI - *Powder Coating Smoothness PA*. Este método irá ser descrito, em maior detalhe, no capítulo seguinte.

A qualidade da película de tinta em pó está muitas vezes associada ao aspeto da superfície. Este parâmetro está relacionado com os processos de molhagem e espalhamento/estendimento que ocorrem durante a formação dessa película e que dependem especialmente, da tensão superficial (força motriz) e da viscosidade (resistência).

Por um lado, uma tensão superficial baixa, facilita o processo de molhagem do substrato. No entanto, para valores muito baixos, surgem imperfeições à superfície, o chamado efeito casca de laranja. Por outro lado, para valores de tensão superficial elevada, o espalhamento é favorecido. No entanto, valores muito elevados de tensão superficial prejudicam o processo de molhagem, podendo ocorrer a formação de crateras, ou outros defeitos. *Lange* (2) sugere a utilização de determinados aditivos para prevenir o aparecimento de crateras no filme de tinta e para reduzir o efeito casca de laranja. *Kersten* (23) refere que o nivelamento da superfície é acelerado por uma elevada tensão superficial e por uma baixa viscosidade.

Resistência à humidade (esbranquiçamento)

O esbranquiçamento é causado pela penetração da água na interface entre a carga e a matriz. A água fica retida em microfissuras que são transparentes à luz e originam a sua dispersão provocando, desta forma, uma aparência esbranquiçada. Para além da alteração da cor ocorre, tipicamente, uma redução do brilho. Este é um problema particular das formulações com brilhos elevados e que têm, na sua constituição, cargas com tamanho muito reduzido (elevada área superficial). O esbranquiçamento é especialmente notório em cores escuras, quando estão expostas a climas com humidade relativa e temperaturas elevadas (17).

A determinação da resistência à humidade foi realizado segundo o método da GSB AL 631 International de produtos para arquitetura. Este método usa o método da espectrofotometria na medição da quantidade de luz refletida ou transmitida por um material em função do comprimento de onda da radiação, podendo ser limitada a determinadas zonas do espectro, nomeadamente ultravioleta e visível. A análise da cor foi feita segundo um modelo, segundo o qual cada cor pode ser representada num sistema de eixos tridimensional. Nesse sistema, representado na Figura A2 do Anexo A, as cores são expressas em termos de eixos verde-

vermelho (a^*), azul-amarelo (b^*) e claro-escuro (L^*), sendo que este último corresponde à luminosidade. O valor máximo do eixo L^* corresponde a 100, para a cor branca, e o mínimo é 0, para a cor preta, enquanto os eixos a^* e b^* não têm valores limites. O parâmetro L^* foi utilizado para caracterizar o esbranquiçamento por absorção de humidade nos revestimentos estudados (1).

Na CIN, já foram desenvolvidas teses de dissertação dedicadas ao problema de esbranquiçamento nas películas de tinta em pó. Esses estudos concluíram que o fenómeno de esbranquiçamento tratava-se de um fenómeno reversível; não dependia da espessura da película aplicada; as ceras contribuíam para melhorar esta propriedade e concluíram, ainda, que, apesar do fenómeno de esbranquiçamento ocorrer em todas as cores, os valores de ΔL^* são maiores para as cores escuras do que para as claras, pois existe uma maior diferença de luminosidade em relação ao branco (26).

A influência das cargas na resistência à humidade foi estudada por outros autores. Em Wang *et al.* (28), são descritos revestimentos à base de uma mistura de duas resinas poliéster, com incorporação de cargas hidrofóbicas. É, ainda, proposto um tratamento de superfície às cargas, com sulfato de bário ou trihidróxido de alumínio. O mesmo autor refere que as cargas incorporadas podem ser revestidas por uma camada de cera ou por um polisiloxano. As aluminas trihidratadas são, também, mencionadas como cargas hidrofóbicas e com capacidade de prevenir o manchar.

Sanches (26) refere que através da análise dos ensaios de permeabilidade, parece existir uma relação próxima entre a permeabilidade e a resistência à humidade das tintas em pó estudadas. Estas observações reforçam a hipótese de que as ligações entre os constituintes da tinta têm um papel importante, no que diz respeito ao esbranquiçamento de revestimentos de tinta em pó. Fraca molhabilidade e formação de bolhas de ar à superfície da carga pode refratar a luz, contribuindo para o aumento do efeito de manchar na película de tinta (29).

Corrosão

Segundo a IUPAC (30), a corrosão é uma reação irreversível na interface material (metálico, cerâmico, polimérico) com o meio envolvente, que resulta na perda de massa ou na dissolução de componentes do ambiente, no material em causa. Embora os efeitos da corrosão não comprometam, necessariamente, a utilização do material, muitas vezes a corrosão resulta em efeitos que são prejudiciais para essa utilização. Processos exclusivamente físicos ou mecânicos como a fusão, a evaporação, a abrasão ou a fratura mecânica não estão abrangidos pela definição de corrosão.

O fenómeno de corrosão é definido como uma degradação electroquímica que ocorre na interface metal-solução. O metal é oxidado (reação anódica) e as espécies presentes na solução, como o oxigénio são reduzidas (reação catódica) (31). As estratégias para prevenir a corrosão passam por melhorar a estabilidade da superfície metálica ou restringir o acesso da superfície revestida ao meio corrosivo e aumentar a interface metal/revestimento (13).

Os mecanismos de proteção anticorrosiva dos revestimentos, por pintura, são basicamente de três tipos: i) barreira - elimina o contacto entre o metal e o meio corrosivo. Este mecanismo é muito importante na proteção da corrosão de substratos protegidos por tintas em pó;

ii) inibição - certos pigmentos têm a capacidade de promover a formação de filmes passivos;

iii) proteção catódica - as tintas ricas em zinco permitem acoplamentos galvânicos que transportam o potencial do metal do substrato para zonas mais negativas eliminando a sua corrosão (32).

Relativamente ao efeito das cargas nas propriedades anticorrosivas, Wypych (18) refere que a estrutura lamelar da mica e do talco diminui a permeabilidade de gases, nas tintas. Os filmes poliméricos, contendo cargas sob a forma de flocos impermeáveis alinhados, podem ter permeabilidades 10-100 vezes menores do que filmes da mesma dimensão, mas sem flocos (33).

Porém, se os flocos forem de diversos tamanhos, esta redução de permeabilidade pode ser comprometida por um percurso mais curto de difusão, em qualquer região que contenha pequenos flocos. Esta redução nem sempre se verifica. Por exemplo, um filme com flocos de 3 %vol. de 5 μm e 3 %vol. de 50 μm tem uma resistência difusional 20 % superior a um filme formado por 6 %vol. de 5 μm e apresenta menos 1 % de resistência difusional que um filme formado com 6 %vol. de flocos com 50 μm (33).

Segundo Lape et al (33), a adição de flocos a um filme polimérico melhora as propriedades barreira devido à combinação de dois fatores: i) a diminuição da área disponível para difusão, pela substituição do polímero permeável pelos flocos impermeáveis; ii) o aumento da distância que o soluto deve percorrer para atravessar o filme, à medida que segue um caminho tortuoso, à volta dos flocos impermeáveis. Com base na teoria e no trabalho experimental desenvolvido, esta equipa concluiu que as partículas de grafite, de maior dimensão, é que são determinantes para a redução de permeabilidade.

Com o intuito de minimizar a corrosão filiforme, foi desenvolvida uma patente em 2009 que sugere a utilização de um copolímero acrílico e a adição de uma ou mais partículas hidrofóbicas como aditivo. Como exemplos desses mesmos aditivos, o autor menciona fumo de sílica tratado com *dimethyldichlorosilane* ou *hexamethyldisilane* (36). Kersten (23) refere que o uso de partículas finas de talco hidrofóbico tem mostrado melhorias a nível de proteção

anticorrosiva, embora não contribua, significativamente, para a resistência à intempérie. *Harris* (37) anuncia, em estudos recentes, que o tamanho das cargas nanoparticuladas é a razão principal para haver melhorias no efeito barreira dos revestimentos. *Fritzen & Rohe* (38) referem que o uso de sulfato de bário funcionalizado em sistemas de resina poliéster, melhora significativamente a resistência anticorrosiva e as propriedades mecânicas do filme de tinta. O uso de nanoargilas em tinta em pó, para melhoria da resistência anticorrosiva e o uso de nano cargas, de uma forma geral, para melhorar as propriedades mecânicas e as propriedades de adesão do revestimento, são citados como os dois exemplos que marcam a atualidade de investigação no campo de cargas para aplicação em revestimentos (39).

Resistência ao escorrido (pill flow)

O teste de resistência ao escorrido permite comparar a tendência ao escorrido, de diversas tintas em pó. Pretende-se, com este ensaio, obter um comprimento de escorrido menor do que o da referência. O comprimento do escorrido das tintas em pó é um fenómeno complexo para ser compreendido através de um só teste. Este teste pode ser considerado um indicador útil quanto ao grau de estendimento que pode ocorrer durante o ciclo de cura contribuindo, consideravelmente, para o aspeto da película (2).

Wypych (18) refere que, de uma forma geral, as cargas aumentam a viscosidade e contribuem para a definição de um fluído não-newtoniano. No entanto, determinadas cargas, como por exemplo, as esferas de vidro, podem diminuir ou não alterar a viscosidade.

A absorção de óleo é um parâmetro amplamente usado para caracterizar o efeito das cargas nas propriedades reológicas do revestimento. Se a absorção de óleo for baixa, a carga tem pouco efeito na viscosidade. O efeito da forma da partícula na reologia deve ser considerado, uma vez que é sabido que partículas esféricas contribuem para a diminuição da viscosidade, devido ao efeito de rolamento. Cargas com uma absorção de óleo média ou alta podem ser úteis como co-espessantes ou absorventes. A morfologia das partículas pode contribuir para uma elevada absorção de óleo, se a carga tiver uma elevada porosidade (18).

Kersten (23), refere que o uso de talco aumenta a viscosidade em função da concentração e diminuição do tamanho da partícula. *Fritzen & Rohe* (38) estudaram o efeito das cargas na viscosidade e no comportamento durante a cura. Para isso foram analisados três produtos distintos: a) controlo sem carga; b) 40 % de sulfato de bário com um pré-tratamento superficial; c) 40 % de sulfato de bário com uma funcionalização epoxi; c). O escorrimento do pó foi medido através do método do plano inclinado, tendo-se obtido os seguintes resultados: o produto definido em a), escorreu 83 mm; o produto b) escorreu 42 mm e o produto c) escorreu 16 mm. Este estudo, evidencia uma melhoria na velocidade de cura (do pó) com a introdução de cargas funcionalizadas. *Bellisario, D. et al.* (40) relatam um estudo no campo dos revestimentos

à base de poliéster. A incorporação de nanocompósitos, como o pó funcionalizado de montmorillonite, traduziu-se em resultados positivos a nível das propriedades reológicas, adesão e resistência ao desgaste.

Carga inovadora - informação complementar

Como foi referido anteriormente, foram estudadas várias cargas para avaliar o efeito da sua introdução em diversas propriedades. Uma dessas cargas foi estudada em maior detalhe e vem referenciada em alguns artigos. *Paton et al.* (41) descrevem um método recente de aplicabilidade desta carga inovadora a nível industrial. A dificuldade em dispersar esta carga leva a que tenham sido realizados inúmeros estudos sobre a sua estabilização numa matriz polimérica.

No trabalho desenvolvido por *Tang et al.* (42) foi formulado um compósito contendo poliéster/VGCF-CI (*vapor grown carbon filler-carga inovadora*). Comparativamente a outros compósitos contendo apenas VGCF e a carga inovadora, o compósito BE/VGCF-CI apresenta condutividade elétrica e propriedades mecânicas superiores. O mesmo autor faz referência a um estudo, desenvolvido com o intuito de melhorar a dispersão da carga inovadora, numa matriz polimérica. Para isso, foi desenvolvido um método em ligações não-covalentes para suspender a carga, usando *montmorillonite* (MMT) como nanopartícula estabilizadora.

O Centro Tecnológico da Universidade Central da Flórida está a desenvolver um *spray* desta carga inovadora que irá ajudar múltiplas indústrias a melhorar as propriedades anticorrosivas dos seus produtos, de forma simples e barata. As aplicações previstas para este *spray* prevêm o reforço nos componentes mecânicos usados na construção de aviões e carros e na proteção anticorrosiva de materiais usados nas tubagens de gás e petróleo (44).

Após a revisão bibliográfica, foi feita uma seleção de cargas para introduzir em formulações de tintas em pó, com vista a melhorar algumas propriedades da tinta em pó, nomeadamente: proteção anticorrosiva, resistência ao escorrido, resistência à humidade, propriedades mecânicas, propriedades de superfície e condutividade elétrica.

Posteriormente, identificaram-se e caracterizaram-se as cargas apropriadas para tinta em pó e realizou-se um conjunto de testes. Os testes realizados tiveram como objetivo caracterizar os revestimentos e avaliar o efeito da introdução das cargas nas diversas propriedades previstas.

3 Materiais e Métodos experimentais

No presente capítulo, pretende-se descrever os dois produtos utilizados e caracterizar, na medida do possível, as cargas que foram introduzidas neste estudo, através das suas propriedades, mas também das suas funções principais.

Ao longo deste projeto foi estudado o efeito da variação das cargas em diversas propriedades, como já foi referido anteriormente.

As diferentes cargas foram agrupadas segundo três grupos:

Grupo A: Cargas tradicionais - sulfato de bário e carbonato de cálcio

Grupo B: Cargas adicionadas como aditivo

Grupo C: Cargas alternativas

Numa primeira fase, foram testadas vinte e duas cargas num Produto tipo 1. Posteriormente, estudou-se o desempenho de uma das cargas estudadas na primeira fase, num Produto tipo 2. A constituição genérica desses produtos é:

- **Produto tipo 1** - constituído por uma resina (poliéster), por um endurecedor (hidroxialquilamida), pigmentos (dióxido de titânio e negro de fumo) e aditivos.
- **Produto tipo 2** - constituído por uma resina (poliuretano), por um endurecedor (isocianato), pigmentos e aditivos.

Na preparação das tintas do Grupo C, as formulações foram realizadas para o mesmo volume de carga, relativamente à referência. No Grupo B, a esse volume de referência foram adicionados 2 a 3% de aditivos.

Os resultados foram avaliados, calculando a melhoria, numa dada propriedade, face à referência do respetivo produto. Assim, as cargas introduzidas no Produto tipo 1 tiveram, como referência, o ensaio 1. As cargas introduzidas no Produto tipo 2 tiveram, como referência, o ensaio 23.

Tabela 2- Formulações de referência

Ensaio	Referências	Produto	Efeito estudado
1	A.1- sulfato de bário	tipo 1	Formulações de referência
23	sem carga	tipo 2	

As seguintes tabelas mostram a constituição dos diferentes grupos de cargas, assim como apresentam, de forma esquematizada, o efeito que se pretende estudar em cada um dos casos.

Tabela 3- Constituição do Grupo A: cargas tradicionais

Ensaio	cargas tradicionais	Produto	Efeito estudado
1	A.1- sulfato de bário	tipo 1	formulação de referência
5	A.2-carbonato de cálcio	tipo 1	variação de carga

Tabela 4 - Constituição do Grupo B: cargas adicionadas como aditivo

Ensaio	cargas adicionadas como aditivo	Produto	Efeito estudado
9	B.1+A.1	tipo 1	variação do aditivo
10	B.2+A.1	tipo 1	
11	B.3+A.1	tipo 1	
12	B.4+A.1	tipo 1	
14	B.5+A.1	tipo 1	
15	B.6+A.1	tipo 1	
16	B.7+A.1	tipo 1	
17	B.8+A.1	tipo 1	
19	B.9+A.1	tipo 1	
20	B.9 (O)+A.1	tipo 1	efeito de oxidação da carga B.9
21	B.10+A.1	tipo 1	variação do aditivo
22	B.11+A.1	tipo 1	variação do aditivo e variação da quantidade de aditivo adicionada
24	B.11	tipo 2	variação da resina
25	B.11 (O)	tipo 2	efeito da oxidação da carga B.11

Nota: As cargas B.9 e B.11, embora da mesma natureza química, tomam designações diferentes por terem sido adquiridas através de fornecedores diferentes.

Tabela 5 - Constituição do Grupo C: cargas alternativas

Ensaio	cargas alternativas	Produto	Efeito estudado
2	C.1	tipo 1	Variação da carga
3	C.1+F.1	tipo 1	
4	C.1+F.2	tipo 1	
6	C.2	tipo 1	
7	C.3	tipo 1	
8	C.4	tipo 1	
13	B.3	tipo 1	
18	B.8	tipo 1	

Nota: Cada carga está identificada pela letra correspondente ao Grupo ao qual pertence. São exceção as cargas B.3 e B.8 que aparecem nos Grupos B e C por terem sido testadas quer como carga, (B.3/B.8) quer como aditivo (B.3+A.1/B.8+A.1). A designação (O) significa que foi realizada uma funcionalização, por introdução de grupos O_2 , nas cargas B.9 e B.11.

F.1 e F.2 são funcionalizações distintas introduzidas na carga C.1. As funcionalizações fizeram-se quer pela introdução de grupos O_2 através de uma oxidação parcial, quer pela manipulação química da carga, com grupos organosilanos, cuja fórmula geral é $RSiX_3$. Neste último exemplo, R representa um grupo não hidrolisável e X é, tipicamente, um grupo alcoxi hidrolisável (16).

3.1 Caracterização das cargas

A caracterização das cargas é limitada, dado o caráter confidencial desta tese de dissertação. Para além deste fator, a informação disponibilizada pelos fornecedores é, de uma forma geral, escassa. No entanto, são dados alguns valores de referência para permitir um esclarecimento mínimo sobre cada carga estudada.

Tabela 6 - Propriedades e funções expectáveis das cargas do Grupo A (17)

cargas/ensaios	Propriedades				Informação adicional	Funções expectáveis
	Dureza Mohs	Morfologia partícula	Tamanho médio da partícula, μm	Absorção de óleo, mL/100 g		
A.1/1	3,5	As partículas são não-porosas, sendo que umas apresentam forma irregular e outras uma forma aproximadamente esférica	2,6	13	Trata-se de uma mistura entre dois tipos de sulfato de bário. Esta carga é inerte, não reagindo com o ligante.	Melhorar resistência mecânica, sobretudo a dureza e a resistência à abrasão.
A.2/5	3-4	irregular	2,5	16	Não é tão inerte como o sulfato de bário, pode ser atacado por ácidos. É ligeiramente alcalino e pode interagir com o sistema de ligante.	Melhorar as propriedades anticorrosivas

Tabela 7 - Propriedades e funções expectáveis das cargas do Grupo B (17)

cargas/ensaios	Propriedades				Informação adicional	Funções expectáveis
	Dureza Mohs	Morfologia partícula	Tamanho médio da partícula, μm	Absorção de óleo, mL/100 g		
B.1/9	-	esférica	0,15	60	Apresenta uma área superficial específica baixa o que permite diminuir a viscosidade do produto final	Melhorar as propriedades reológicas Melhorar as propriedades mecânicas e as propriedades anticorrosivas
B.2/10	6	esférica	3	46	-	Melhorar a resistência à abrasão Melhorar a dureza
B.3/11 e 13	6	-	2-7	21-35	Quimicamente inerte; São Hidrofóbicas	Melhorias na resistência à abrasão e na resistência à humidade
B.4/12	2-2,9	floco	10-23	-	Os flocos estão orientados paralelamente à superfície São hidrofóbicas	Melhorar propriedades anticorrosivas
B.5/14	-	fibrosa	200*	-	*comprimento longitudinal da carga Inchamento na água: 0%	Melhorar propriedades reológicas
B.6/15	-	fibrosa	100*	-	*comprimento longitudinal da carga	
B.7/16	-	fibrosa	500*	-	*comprimento longitudinal da carga; Inchamento na água: 5-12%	

Tabela 8 -Propriedades e funções expectáveis das cargas do Grupo B (continuação) (17)

Cargas/ensaios	Propriedades				Informação adicional	Funções expectáveis
	Dureza Mohs	Morfologia partícula	Tamanho médio da partícula, μm	Absorção de óleo, mL/100 g		
B.8/17 e 18	Carga 1: 2 Carga 2: 7	-	17,2	28	É composto por dois tipos de cargas	Melhorar propriedades anticorrosivas
B.9/19 e 20	CONFIDENCIAL					Melhorar condutividade elétrica e térmica Melhorar as propriedades anticorrosivas
B.10/21	6	fibrosa	125*	20	Área superficial específica muito pequena (0,22 m ² /g) *comprimento da carga	Melhorar propriedades reológicas
B.11/22,24 e 25	CONFIDENCIAL					Melhorar condutividade elétrica e térmica Melhorar as propriedades anticorrosivas

Tabela 9 - Propriedades e funções expectáveis das cargas do Grupo C (17)

Cargas/ ensaio s	Propriedades				Informação adicional	Funções expectáveis
	Dureza Mohs	Morfologia partícula	Tamanho médio da partícula, μm	Absorção de óleo, mL/100 g		
C.1/2	3,5	As partículas são não-porosas, sendo que umas apresentam forma irregular e outras uma forma aproximadamente esférica	2,2	11	Mesma natureza química que a carga A.1	Controlar o brilho; melhorar o estendimento e a durabilidade; melhorar a resistência à humidade Melhorar a resistência ao escorrido; melhorar propriedades anticorrosivas
C.1+F.1/3	-		-	-	Mesma natureza química que a carga A.1	Melhorar a resistência a humidade; melhorar a resistência ao escorrido e as propriedades anticorrosivas;
C.1+F.2/4	-		-	-	Mesma natureza química que a carga A.1	Melhorar a compatibilidade matriz-carga e a adesão da película de tinta
C.2/6	1-2	lamelar	5,6	41	Hidrofóbica	Melhorar as propriedades anticorrosivas; melhorar a resistência à abrasão

Tabela 10 - Propriedades e funções expectáveis das cargas do Grupo C (continuação) (17)

Cargas/ensaios	Propriedades				Informação adicional	Funções expectáveis
	Dureza Mohs	Morfologia partícula	Tamanho médio da partícula, μm	Absorção de óleo, mL/100 g		
C.3/7	6	agulha	31	-	-	Melhorar a resistência à abrasão; melhorar a durabilidade
C.4/8	4,5	agulha	57	50-60	-	Melhorar as propriedades anticorrosivas; melhorar a resistência à humidade; melhorar a resistência à riscagem

Podem ser consultadas no Anexo B algumas imagens da morfologia de algumas cargas aqui apresentadas.

3.2 Métodos experimentais utilizados

3.2.1 Processo de produção das tintas em pó

Fez parte do plano de trabalhos, a elaboração de todas as tintas, desde o processo de produção do pó, até à fase de aplicação e cura da tinta. O procedimento seguido encontra-se representado na Figura 3.

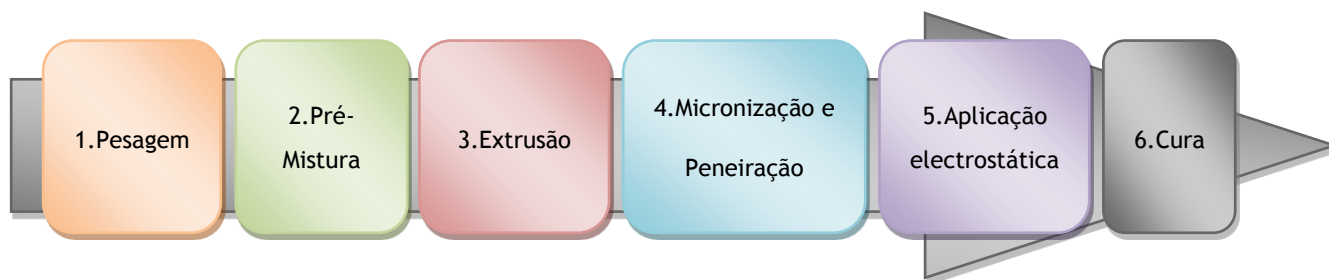


Figura 3- Processo laboratorial de produção das tintas em pó

3.2.2 Teste de resistência ao escorrido (*pill flow*)

Este teste, realizado segundo a norma NCIN 162, permite comparar a tendência ao escorrido de diversas tintas em pó. Está relacionado com a viscosidade da tinta durante o processo de cura. A tinta em pó termoendurecível é prensada até à forma de pastilha de tamanho padrão. Em seguida, a pastilha é aquecida a 200°C, em plano horizontal para, numa fase posterior, fundir e escorrer sobre um vidro inclinado a 65°. O resultado é expresso pela distância, em mm, que a tinta, desde a forma de pastilha, escorreu ao longo do vidro durante o tempo que esteve em plano inclinado no interior da estufa. Pretende-se, com este teste, uma distância de escorrido menor do que a referência. Por sua vez, a pastilha correspondente ao pó de referência deve ser usada em cada ensaio, para que a reprodutibilidade do teste seja boa. De uma maneira geral, quanto menor a viscosidade, maior é o estendimento da película de tinta e, portanto, melhor será a uniformidade da espessura de tinta depositada.



Figura 4 - Teste de resistência ao escorrido para sete ensaios distintos, incluindo o ensaio de referência

3.2.3 Estendimento da película de tinta seca (*flow*)

Embora não exista nenhuma norma internacional para este teste, é possível fazer uma avaliação segundo um método de comparação com padrões do PCI (*Powder Coating International*) - *Powder Coating Smoothness PA*. A escala de padrões atribui 10 classificações distintas. A gama distribui-se desde 1, para películas com muita casca de laranja e, por isso, com mau estendimento da película, até 10 para películas com nenhuma casca de laranja e, por conseguinte, bom estendimento da película de tinta. A avaliação final foi feita, relativamente à referência.

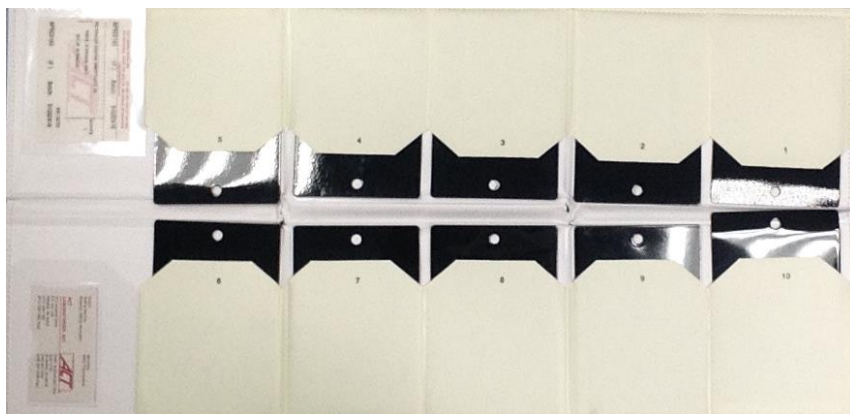


Figura 5- Padrões do PCI (*Powder Coating International*)

3.2.4 Resistência à humidade (*whitening*)

O teste de resistência à humidade, realizado e avaliado de acordo com a norma NCIN155, pretende verificar o desempenho das películas de tinta, armazenadas em condições de temperatura e humidade elevadas. Este teste requer a presença de alguma humidade, em contacto com o painel, aplicado a uma temperatura constante. Para permitir essa saturação da película, devem ser colocados no suporte metálico pintado 5 papéis de filtro, saturados com $1,5 \pm 1$ mL de água destilada sendo, depois, cobertos com um vidro de relógio. Utiliza-se fita-cola para garantir que não há perda de humidade. Posteriormente, coloca-se o suporte numa estufa pré-aquecida a 58 ± 2 °C, durante 4 horas \pm 5 minutos. Passado esse período de tempo, retiram-se os suportes da estufa, permitindo um arrefecimento à temperatura ambiente durante 15 minutos. Retira-se, então, o vidro de relógio e papéis de filtro e a amostra é mantida a 23 ± 2 °C durante 20 a 22 horas. Por fim, é lido o valor de ΔL^* . A avaliação é efetuada no espectrofotómetro *X-RITE* e o tratamento de dados é feito no *software LargoMatch*. A avaliação do valor ΔL^* é feita com especular excluída para o padrão não exposto.

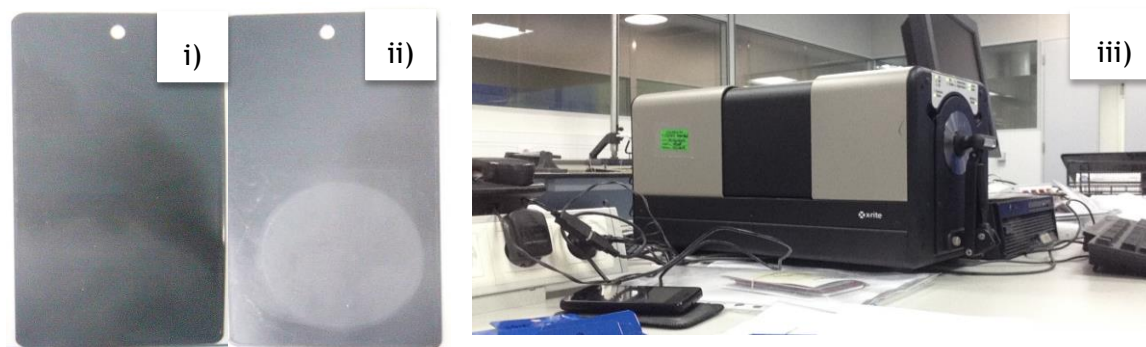


Figura 6 - Na imagem i) aspecto do revestimento antes do teste; ii) aspecto do revestimento após o teste; iii) espectrofotômetro X-RITE

3.2.5 Características mecânicas

a. Teste de resistência ao choque

O teste foi realizado e avaliado segundo a norma ISO 6272-1. Permite avaliar a resistência de uma película seca de tinta à fissuração ou ao destacamento de um substrato, quando é submetida a uma deformação, causada pela queda de uma massa, em condições normalizadas. O indentador utilizado é esférico e tem cerca de 20 mm de diâmetro. Os resultados, expressos em kg.cm, são avaliados com base na determinação da massa mínima, para o qual o revestimento fissa ou apresenta destacamento, pelo aumento gradual da altura a que é lançada a massa.

b. Teste de aderência

O teste foi realizado e avaliado segundo a norma ISO 2409. O método de ensaio permite determinar a resistência dos revestimentos, por pintura, à separação dos substratos. A película é cortada com um instrumento de múltiplas lâminas, até ao substrato segundo uma configuração tipo quadrícula. Após a realização de seis incisões, na vertical, e seis incisões, na horizontal, coloca-se fita-cola transparente e normalizada por cima da área onde se efetuaram os cortes. A propriedade medida por este método de ensaio empírico depende, entre outros fatores, da aderência da película à camada anterior ou ao substrato.

c. Teste de flexibilidade

O teste foi realizado segundo a norma ASTM D522. Este método permite determinar a resistência à fissuração (flexibilidade) de revestimentos, quando alongados por um mandril cónico. Após rodar o braço rotativo cerca de 180° sobre o provete, regista-se o fim da fissuração a partir da extremidade menor do mandril. Seguidamente, mede-se a distância entre o local

onde ocorreu a fissuração e a extremidade menor do mandril. Esta distância é utilizada para saber o alongamento. O diâmetro do mandril no qual o revestimento fissura, é considerado o valor da resistência à fissuração.

d. Teste de resistência à riscagem (Aguilha)

O teste foi realizado segundo a norma ISO 1518-1. Este tipo de teste permite determinar a resistência de um revestimento por pintura, à penetração, por riscagem, com um estilete de riscagem carregado com uma massa especificada, em condições definidas. A penetração do estilete é feita até ao substrato. (Ver Figura C1, no Anexo C). Destina-se a ser utilizado, neste caso, por aplicação de massas sucessivamente maiores sobre a agulha, para determinar a carga mínima em que o revestimento é penetrado até ao substrato. O resultado é expresso em kg.

e. Teste de resistência à abrasão (Taber)

O teste foi realizado segundo a norma ASTM D4060. A resistência à abrasão *Taber* está relacionada com o desgaste de um revestimento. É realizado através de rodas abrasivas de borracha, fixas num aparelho *Taber* (Ver Figura C2, no Anexo C) que estão carregadas com massas específicas. Determina-se a resistência de revestimentos à abrasão, como a perda de massa após um número de ciclos previamente definidos ou como o número de ciclos necessário para desgastar o revestimento até ao substrato. O resultado é expresso pela razão de desgaste, I. Primeiramente, o provete tem que ser pesado com uma precisão de 0,1 mg. O provete é colocado na mesa giratória do equipamento. Ajustam-se as rodas abrasivas, sobre a película, e coloca-se, também, o aspirador numa posição específica. Neste caso, submete-se a película ao desgaste do número de ciclos escolhido previamente. Após o desgaste da superfície, o provete (Ver Figura C2, no Anexo C) é pesado novamente e verifica-se a perda de peso.

f. Teste de projeção de gravilha

O teste foi realizado segundo a norma ISO/FDIS 20567-1. Este método permite avaliar a resistência da película à projeção de um número elevado de pequenos grânulos metálicos (gravilha), num curto espaço de tempo. O material é projetado com um ângulo definido e através de ar comprimido. Os danos causados dependem do ângulo, da pressão, da massa dos projéteis, da duração da projeção e do desenho do aparelho de ensaio. Neste caso, utilizou-se o método B referido pela norma. A quantidade de gravilha utilizada é 500 g, sendo projetada uma só vez, à pressão de 1,5 bar. O tempo de duração de cada projeção é de 30 segundos.

A utilização da mesma quantidade de gravilha e a mesma duração de projeção de gravilha garantem o mesmo caudal, em todos os ensaios. Posteriormente, os provetes foram sujeitos a nevoeiro salino neutro (ISO 9227) durante 72 h. O ensaio de envelhecimento acelerado contribui para o aparecimento de corrosão na película de tinta, sobretudo nos locais que sofreram danos causados pelo impacto da gravilha. Este fenómeno evidencia as zonas com substrato exposto, permitindo uma melhor comparação dos resultados obtidos.

A avaliação dos resultados, para este teste, foi feita quantitativamente, segundo norma 4628- 1 (Ver Figura C3, no Anexo C).

3.2.6 Ensaios de nevoeiro salino neutro

Os ensaios de nevoeiro salino neutro foram realizados segundo a norma ISO 9227. Segundo esta norma, os provetes devem ser sujeitos a uma atmosfera salina (de uma solução electrolítica constituída por 5 % de NaCl) a uma temperatura de 35°C. Os provetes permaneceram em exposição durante 480 horas, nesta câmara. Terminados os testes em nevoeiro salino, foram avaliados diferentes tipos de corrosão, nomeadamente: corrosão generalizada (ISO 4628-3); corrosão no corte (ISO 4628-8), expressa em mm; corrosão nas arestas (ISO 4628- 1), expressa em mm; empolamento generalizado (ISO 4628-2)e delaminação no corte (ISO 4628-8), expressa em mm.

4 Apresentação de Resultados e Discussão

Os resultados obtidos e a discussão dos mesmos apresentam-se em seguida. Antes disso, algumas considerações têm que ser feitas.

Como foi referido anteriormente, o ponto de partida para este projeto foi selecionar um conjunto de cargas que melhorassem determinadas propriedades na película de tinta, nomeadamente: propriedades anticorrosivas, propriedades mecânicas e reológicas, entre outras.

Em seguida, caracterizou-se o conjunto de cargas selecionadas, através de algumas propriedades físicas e químicas obtidas pelas fichas de produto de cada matéria-prima e através de informação interna da empresa. Esta caracterização foi útil para prever alguns dos resultados obtidos. A etapa experimental, cuja descrição já foi feita no Capítulo 3, teve duas etapas distintas: i) realização de testes para avaliar a influência das cargas nas propriedades consideradas num dado sistema de resina (poliéster). Este conjunto de resina/cargas foi designado por Produto tipo 1; ii) introdução de cargas inovadoras num sistema constituído por outra resina (poliuretano). Este conjunto de resina/cargas foi designado por Produto tipo 2.

A avaliação dos resultados foi expressa, para todos os testes, em termos de percentagem de melhoria, sempre relativamente à referência do respetivo produto. As percentagens positivas são melhores do que a referência, as percentagens iguais a zero são iguais à referência e as percentagens negativas são piores do que a referência.

Outro aspeto importante está relacionado com as espessuras das aplicações de tinta em pó. Em todas as chapas aplicadas, a gama de espessuras foi previamente definida e controlada para assegurar que os dados pudessem ser comparáveis entre si (Ver Tabela D3, no Anexo D). As gamas de espessura consideradas para análise foram escolhidas com base na recomendação de cada norma.

Após esta avaliação foi definido, para cada teste, um sistema de avaliação mais simplificado, que consiste em atribuir uma escala com três níveis de desempenho, relativa à referência para cada conjunto de resultados.

Verde - Positivo. A carga utilizada teve um efeito positivo na propriedade estudada.

Amarelo- Razoável. A carga utilizada teve um efeito neutro na propriedade estudada.

Vermelho - Negativo. A carga utilizada teve um efeito negativo na propriedade estudada.

Os critérios para a atribuição de uma classificação por cor, a cada par resina/carga são indicados na Tabela E1, no Anexo E.

Em seguida, serão apresentados os resultados globais de cada teste, sob a forma de gráficos histograma. Serão evidenciados os melhores resultados de cada teste e, sempre que relevante, será feita uma interpretação sobre o(s) pior(es) resultado(s).

4.1 Produto tipo 1

A referência usada para avaliar o efeito das cargas introduzidas no Produto tipo 1, foi o ensaio 1, onde a carga usada foi sulfato de bário.

4.1.1 Teste de resistência ao escorrido (*pill flow*) - Norma NCIN 162

No teste de resistência ao escorrido, pretende-se obter um valor de escorrido menor ou igual ao da referência. Os resultados serão apresentados no seguinte gráfico.

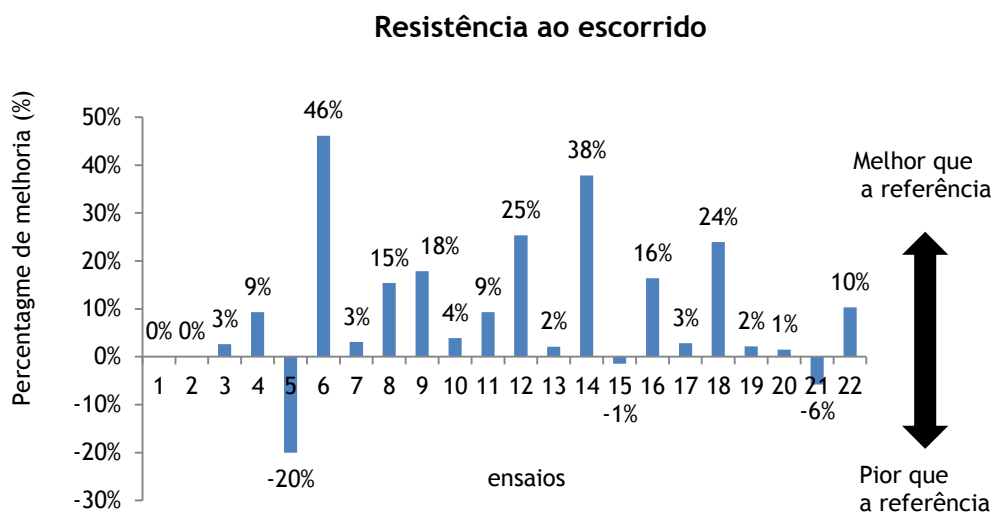


Figura 7- Resultados obtidos no teste de resistência ao escorrido (*pill-flow*)

Os melhores resultados no teste de resistência ao escorrido, foram obtidos nos ensaios 6 e 14 (Ver Tabelas 3,4 e 5 para a correspondência ensaio-carga). As percentagens de melhoria relativamente à referência foram, respetivamente, 46% e 38%. A estrutura lamelar e a elevada absorção de óleo da carga C.2 utilizada no ensaio 6, pode explicar o aumento da viscosidade. As cargas lamelares tendem a aumentar os pontos de ancoragem na tinta, atuando como um reforço na rede polimérica (17). A carga B.5, introduzida no ensaio 14, também contribuiu para um aumento significativo da viscosidade. O mesmo tipo de carga, mas sem sílica amorfa, foi adicionada no ensaio 15 (carga B.6), verificando-se um desempenho semelhante ao da referência. Esta diferença de resultados pode dever-se ao facto do comprimento da carga B.5 ser maior do que o da carga B.6. A elevada absorção de óleo da sílica amorfa, introduzida no ensaio 14, também pode ter contribuído para um aumento da viscosidade. Outros resultados significativamente bons foram observados nas cargas B.4, B.8 (ensaios 12, 18).

O maior comprimento de escorrido, ou seja, o pior resultado neste teste, foi obtido para a carga A.2, carbonato de cálcio. Esta carga, não tem grupos funcionais na sua superfície (a sua superfície é inerte), a interação desta carga com o sistema só pode ser melhorada por modificação química. A baixa absorção de óleo do carbonato de cálcio pode, também, ter contribuído para a diminuição da viscosidade (19). As funcionalizações introduzidas pelas cargas C.1+F1 e C.1+F2 são ambas uma modificação química da carga B.1. Os grupos químicos introduzidos por estas cargas aumentaram, aparentemente, a afinidade com a matriz polimérica fazendo com que a viscosidade aumentasse. A funcionalização F2 teve melhor desempenho nesta propriedade.

4.1.2 Estendimento (flow)

Embora não exista nenhuma norma internacional para este teste, é possível fazer uma avaliação, segundo um método de comparação com padrões do PCI (*Powder Coating International*). O método de avaliação foi descrito no Capítulo 3. Os resultados são apresentados no gráfico da Figura 8 e serão analisados em conjunto com os resultados do teste anterior (resistência ao escorrido). Como já tinha sido referido anteriormente, o teste de resistência ao escorrido está relacionado com a viscosidade da tinta durante o processo de cura. Verifica-se que para viscosidade baixas, o estendimento tende a ser bom e, portanto, melhor é a uniformidade da espessura da tinta na depositada. Por estarem relacionadas, estas duas propriedades são, tipicamente, avaliadas em conjunto.

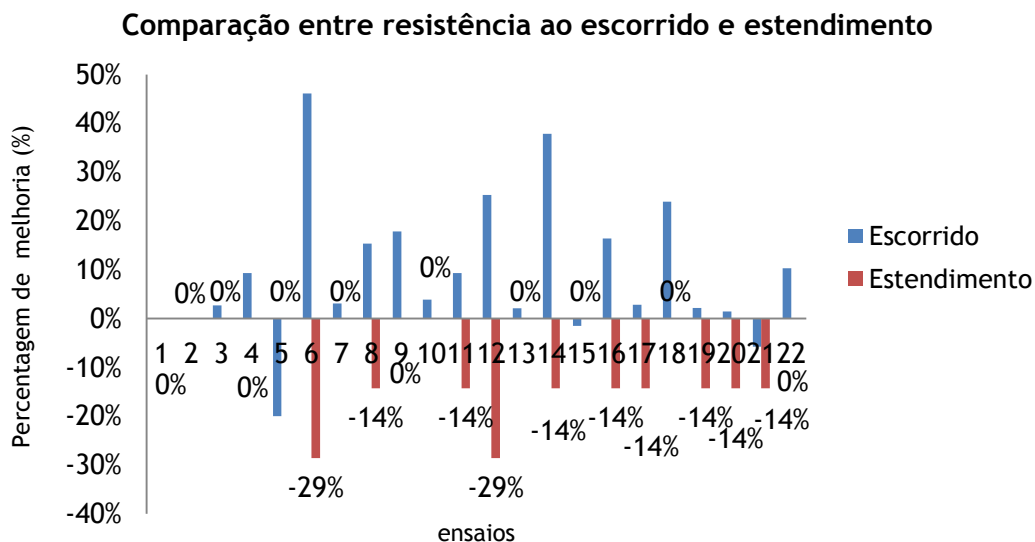


Figura 8 - Resultados do teste de resistência ao escorrido e da classificação atribuída pelos padrões de PCI (estendimento)

Nenhuma carga contribuiu, positivamente, para esta propriedade. No entanto, foi possível obter, em vários ensaios, um estendimento igual ao da referência, nomeadamente nos ensaios: 2,3,4,5,7,9,10,13,15,18 e 22. Verifica-se, ainda, no gráfico da Figura 8, que nos ensaios

2,3,4,7,9,10,13,18 e 22 é possível obter um resultado positivo na resistência ao escorrido, mantendo ou melhorando o estendimento da película. Dentro deste último grupo, os melhores resultados foram obtidos nos ensaios 9,18 e 22. Nestes, os resultados no estendimento foram iguais aos da referência e as percentagens de melhoria, na resistência ao escorrido foram 18 %, 24 % e 10 %, respetivamente. A carga C.2, introduzida no ensaio 6, obteve o pior resultado nesta propriedade, -29%. Verifica-se que, tendencialmente, cargas com resultados significativamente bons na resistência ao escorrido, apresentam mau estendimento.

4.1.3 Resistência à humidade - Norma NCIN155

A avaliação da resistência à humidade foi descrita no capítulo 3. Os resultados obtidos serão apresentados no seguinte gráfico da Figura 9.

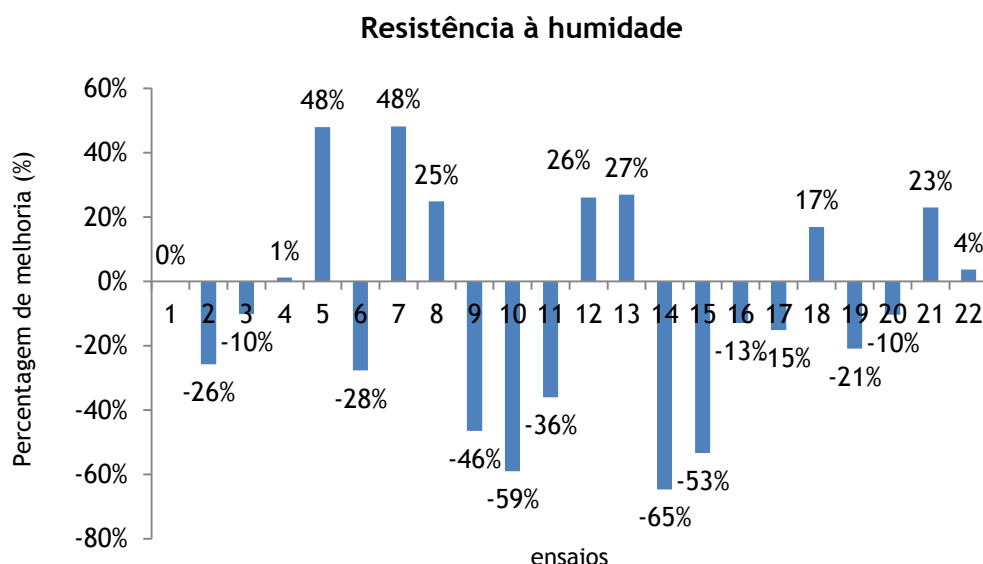


Figura 9- Resultados obtidos no teste de resistência à humidade.

Os melhores resultados nesta propriedade foram obtidos nos ensaios 5 e 7 (cargas A.2 e C.3), ambos com a mesma percentagem de melhoria relativamente à referência 48%. Para além destes, outros resultados significativamente bons foram obtidos, nomeadamente nos ensaios 8, 12 e 13, com a introdução das cargas C.4, B.4+A.1 e B.3, respetivamente. Uma possível razão para o bom desempenho destas cargas deve estar relacionada com a morfologia acicular (agulha) deste conjunto de cargas. Além disso, estas cargas apresentam, de uma forma geral, absorções de óleo muito elevadas. A combinação destes dois fatores pode contribuir para uma diminuição da permeabilidade do filme polimérico. Verifica-se, ainda, que a carga B.3 (ensaio 13) apresenta um desempenho muito superior comparativamente ao ensaio 11, onde a mesma carga é introduzida como aditivo (B.3+A.1). Dentro da classe das cargas com morfologia fibrosa, aquela que se destacou foi a carga B.7, introduzida no ensaio 16. Este resultado pode dever-se ao facto

do seu comprimento ser maior relativamente às outras cargas, com a mesma morfologia. Verifica-se ainda, que a funcionalização F.2 foi melhor que a funcionalização F.1 nesta propriedade, e que cargas com tamanho reduzido de partícula mostram pior desempenho na resistência à humidade (exemplos: cargas C.1 e B.1). No caso particular da carga B.1, o efeito do tamanho médio de partícula parece ter-se sobreposto ao efeito da elevada absorção de óleo. Comparando a carga B.9 não oxidada, com a carga B.9 (O) oxidada, observa-se que a introdução da carga oxidada resultou numa melhoria de 11% relativamente à carga não oxidada. O pior resultado, neste teste, foi obtido para a carga B.5, introduzida no ensaio 14.

Whypich (18) refere que a presença de ar entre a matriz polimérica e a carga B.5 pode ser uma causa para o mau resultado na resistência à humidade. A presença de ar na matriz polimérica provoca uma alteração no ângulo de refração da luz, uma vez que o índice de refração do ar é diferente do índice de refração no polímero. O mesmo autor refere, ainda, que as microcavidades de ar são muitas vezes criadas, provocando um aumento na permeabilidade da matriz polimérica; este fenómeno é, aparentemente, típico de muitas fibras.

Parece existir uma relação próxima entre a permeabilidade e a resistência à humidade das tintas em pó estudadas, como vimos no caso dos ensaios 5,7,12 e 21. Estas observações reforçam a hipótese de que as ligações entre os constituintes da tinta têm um papel importante, no que diz respeito ao esbranquiçamento de revestimentos de tinta em pó.

4.1.4 Características Mecânicas

Teste de Resistência ao Choque - Norma ASTM D 2794

Em todos os ensaios, com a excepção do ensaio 6, o valor máximo suportado pela película de tinta, sem haver fissuração, foi 98 kg.cm. Para estes ensaios houve, por isso, boa resistência frente e verso. No ensaio 6, o valor máximo suportado pela película foi de 20 kg.cm.

Teste de Aderência-Norma ISO 2409

Em todos os ensaios, os bordos das incisões são perfeitamente lisos. Nenhum dos quadros da película se destacou.

Teste de Flexibilidade do Mandril Cónico- Norma ASTM D522

Não foi observada fissuração em nenhum ensaio.

Teste de Resistência à Riscagem Agulha - Norma ISO 1518

Este teste relaciona-se com a riscagem que o revestimento pode sofrer durante o seu tempo de vida útil. Os resultados obtidos serão apresentados no seguinte gráfico da Figura 10.

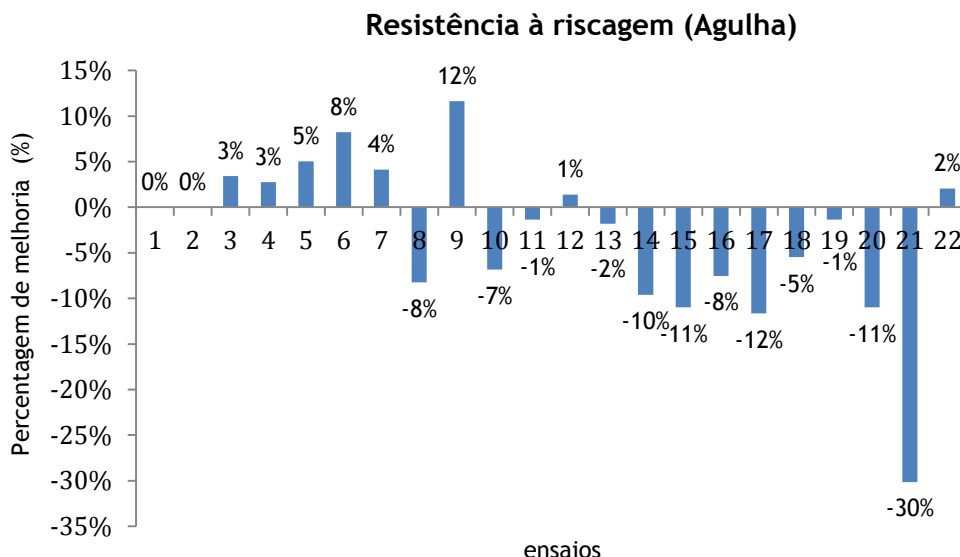


Figura 10 - Resultados da resistência à riscagem (Agulha)

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que as cargas que melhor contribuíram para a resistência à riscagem agulha foram as cargas B.1 e C.2, introduzidas, respetivamente, nos ensaios 9 e 6, com valores de melhoria face à referência de 12 % e 8%, respetivamente. O bom desempenho da carga B.1 pode dever-se, eventualmente, a uma dureza elevada desta carga e a uma boa afinidade que esta carga criou com a matriz polimérica. A carga C.2, embora apresente uma dureza de Mohs na ordem de 1-2, parece ter havido uma contribuição superior do módulo da carga, observado-se um efeito de “escorregamento”. A carga B.10, introduzida no ensaio 21, apresentou o pior resultado neste teste, tendo sido pior 30% face à referência. Relativamente às cargas introduzidas nos ensaios 19 e 20, não foram observadas as melhorias expectáveis. No entanto, pensa-se que possa ter havido má dispersão da carga na matriz e/ou pouco afinidade entre carga-matriz polimérica.

De notar que, enquanto o teste de resistência à riscagem está relacionado com dureza em profundidade do revestimento, o teste da resistência à abrasão (*Taber*) está mais relacionado com dureza e atrito de superfície. Daí os resultados terem sido tão díspares entre si. A análise comparativa entre os dois testes pode ser consultada no Anexo I. Veja-se, em seguida, os resultados obtidos no teste de resistência à abrasão (*Taber*).

Teste de resistência à abrasão (*Taber*) - Norma ASTM D4060

Este teste relaciona-se com a fricção de materiais abrasivos, presentes no meio onde os revestimentos estão inseridos. De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que as cargas

que melhor contribuíram para a resistência à abrasão foram as cargas C.3 e B.3, introduzidas respectivamente nos ensaios 7 e 13, com melhorias de 57% e 51%, respectivamente. Segundo Wypych (18), as propriedades mecânicas são melhoradas pela morfologia da carga C.3. Esta pode ser uma possível razão para ter havido um desempenho significativamente bom desta carga. A carga B.9, introduzida no ensaio 19, apresentou o pior resultado neste teste, tendo sido pior 119% face à referência.

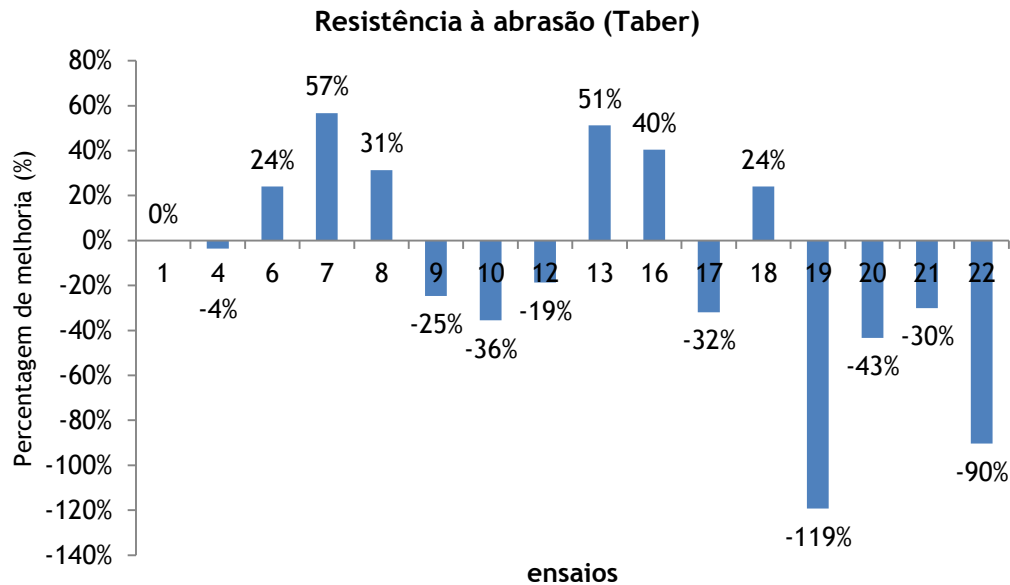


Figura 11 - Resultados do teste de resistência à abrasão (Taber)

Teste de resistência ao impacto de gravilha - Norma ISO 20567-1

O teste de resistência ao impacto de gravilha, descrito no Capítulo 3, está relacionado com a capacidade que o revestimento tem em dissipar energia após o impacto pela gravilha. Os resultados obtidos serão apresentados no gráfico que se segue. A resistência à projeção de gravilha apenas foi determinada para aquelas cargas cuja função indicava melhorias específicas para essa mesma propriedade.

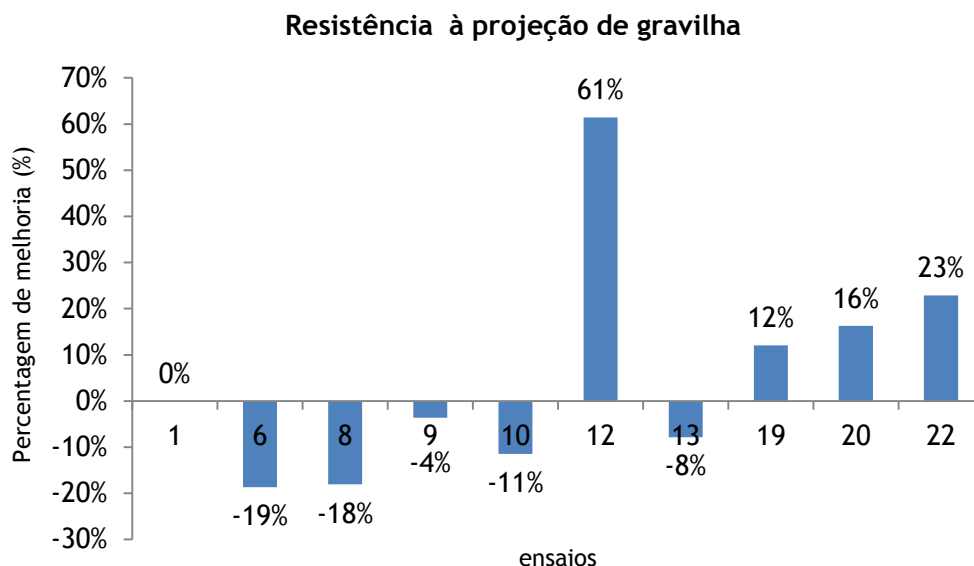


Figura 12- Resultados do teste de resistência à projeção de gravilha

Os melhores resultados nesta propriedade foram obtidos nos ensaios 12 e 22, apresentando melhorias relativamente à referência de 61% e 23%, respetivamente. Estas cargas parecem contribuir para que o revestimento, aquando do impacto da gravilha, absorva e dissipe a energia do impacto, sem fraturar. Ou seja, o revestimento torna-se mais tenaz. Este parâmetro está relacionado com a flexibilidade do revestimento. É interessante, ainda, verificar que a resistência ao impacto, por gravilha, aumenta gradualmente nos ensaios 19, 20 e 22. A oxidação da carga B.9 parece ter contribuído para a melhoria registada do ensaio 19 para o 20. Relativamente ao ensaio 22, a melhoria observada de 23% pode dever-se a um aumento da quantidade de carga utilizada.

O pior resultado foi obtido com a incorporação da carga B.2, no ensaio 10 (Ver Anexo J).

4.1.5 Ensaios de nevoeiro salino neutro – Norma ISO 9227

Neste teste foram avaliados três tipos de corrosão: corrosão generalizada (Norma ISO 4628-3) corrosão no corte (Norma ISO 4628-8) e corrosão nas arestas (Norma ISO 4628-1). Para além desta análise, foram, ainda, avaliados fenómenos de empolamento generalizado e de delaminação no corte. Não foi observada delaminação no corte em nenhum ensaio e, relativamente ao empolamento, só no ensaio 8 é que foi observado algum empolamento, localizado nas arestas e no corte. (Ver Anexo J) Os resultados obtidos, para corrosão no corte e na aresta, serão apresentados no seguinte gráfico:

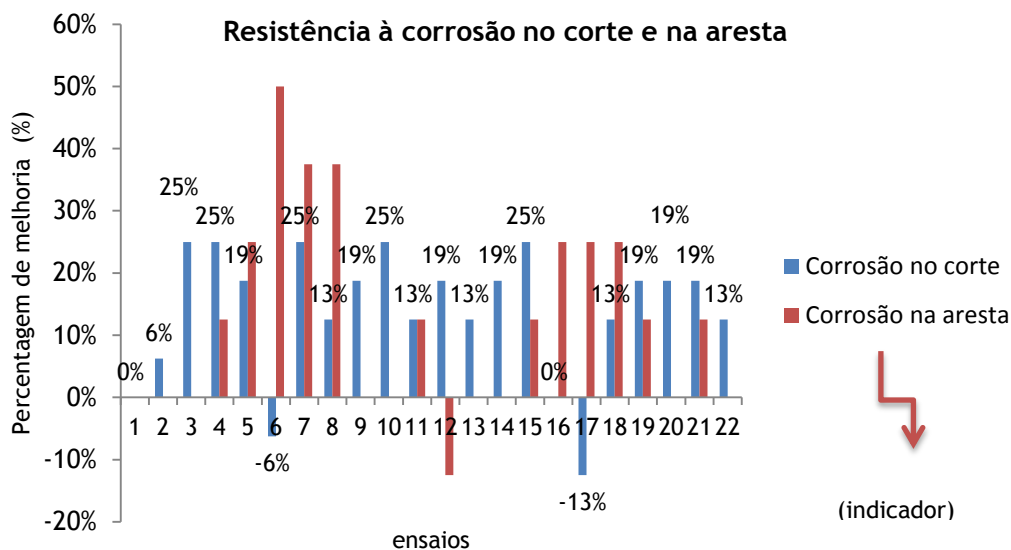


Figura 13 - Resultados obtidos para a resistência à corrosão no corte e na aresta

Não foi detetada corrosão generalizada em nenhum ensaio. O grau de corrosão para todos os ensaios obteve a classificação, Ri 0 ou seja, a percentagem de área corroída é de 0%. Os melhores resultados, a nível de corrosão no corte, foram obtidos nos ensaios 3,4,7,10 e 15, sendo que, em todos eles a percentagem de melhoria relativamente à referência foi de 25%. Para além deste grupo, outras cargas tiveram um desempenho satisfatório nesta propriedade, nomeadamente as cargas introduzidas nos ensaios 5,9,12,14,19,20 e 21, todos eles com uma melhoria de 19%, face à referência. Importa referir que a solução otimizada passa por obter uma boa resistência à corrosão no corte, sem comprometer a proteção anticorrosiva nas arestas. Assim, os ensaios que apresentam bom desempenho na corrosão no corte e, simultaneamente, bom desempenho na corrosão da aresta, são os ensaios 4,5,7,15,19 e 21.

A título de exemplo, é referido por *Sander* (13) que a estrutura lamelar da carga C.2, introduzida no ensaio 6, é apropriada para revestimentos de proteção anticorrosiva, uma vez que as suas partículas se sobrepõem, camada a camada, e aumentam o percurso de difusão para os estimuladores de corrosão (oxigénio e humidade), impedindo-os de atingir o substrato metálico. *Sander* (13) refere, também, que a carga C.4 tem uma morfologia acicular e pode contribuir para retardar o aparecimento da corrosão e para prevenir o empolamento. Neste trabalho, a carga C.4 teve um desempenho razoável na corrosão de corte (13% melhor que a referência). No entanto, houve empolamento na aresta e no corte. Este mesmo autor refere, ainda, que a carga B.4 mostra uma tendência a migrar para a superfície do revestimento e a alinhar-se, paralelamente à superfície do revestimento. Esta camada formada, pode ter contribuindo para diminuir a permeabilidade da matriz, aumentando, assim, o efeito barreira.

Sander (13) refere que de uma maneira geral, cargas com estruturas lamelares proporcionam maior estabilidade e proteção do substrato, aumentando o percurso para a difusão

das espécies corrosivas e diminuindo a permeabilidade do revestimento. Os melhores resultados a nível de corrosão na aresta foram obtidos nos ensaios 6 e 7. Estes resultados devem ser interpretados de um modo mais qualitativo do que quantitativo, uma vez que não foram controladas as espessuras da tinta nas arestas. As percentagens de melhoria destes ensaios relativamente à referência foram de 50% e 38%, respetivamente.

Brilho (60°) - Norma NP EN ISO 2813

O brilho apresentou um valor médio de 80 (unid.brilho) em todos os ensaios, com a exceção dos ensaios 6 (brilho 60-65), 8 (brilho 50), 16 (brilho 30-65) e 18 (brilho 60). A heterogeneidade de brilhos, medidos no ensaio 16, deve-se ao facto da superfície apresentar muita rugosidade superficial.

4.2 Produto tipo 2

A referência usada para avaliar o efeito das cargas introduzidas no Produto tipo 2 foi o ensaio 23. Como foi referido no início deste capítulo, a segunda etapa experimental consistiu na introdução de cargas inovadoras (cargas B.11) num sistema constituído por outra resina (poliuretano). Este conjunto de resina/cargas foi designado por Produto tipo 2. O produto tipo 2 foi criado com o intuito de verificar se este grupo de cargas inovadoras teriam mais afinidade com um sistema de resina diferente. Nos ensaio 2 e 3 foram introduzidas dois tipos de cargas: não oxidada (*NO*) e oxidada (*O*), respetivamente. Na seguinte tabela, podem ver-se quais foram as melhorias observadas face à referência (ensaio 1) para cada um dos ensaios.

Tabela 11- Resultados obtidos para o produto tipo 2

ensaios	cargas	% melhoria relativamente à referência		
		Teste de resistência à abrasão (<i>Taber</i>)	Teste de resistência à riscagem (<i>Agulha</i>)	Teste de resistência à projeção de gravilha
2	Carga (<i>NO</i>)	-20%	5%	8%
3	Carga (<i>O</i>)	77%	-1%	17%

De uma maneira geral, verifica-se que a introdução da carga (*NO*) piora significativamente a resistência à abrasão (*Taber*) e melhora a resistência à riscagem (*Agulha*) da película de tinta. Em relação ao teste de resistência à projeção de gravilha, a melhoria registada foi de 8% relativamente à referência. Relativamente à carga (*O*) verifica-se que esta melhorou, significativamente, a resistência à abrasão (*Taber*), registando-se uma melhoria de 77% face à

referência. Por outro lado, a introdução da carga (O), parece ter tido um desempenho neutro na resistência à riscagem. Em relação ao teste de resistência à projeção de gravilha, a melhoria observada foi de 17%. Verifica-se que na resistência à abrasão e na resistência à riscagem, a carga B.11, quer no seu estado (O) ou (NO) teve mais afinidade no Produto tipo 2 (poliuretano) do que no produto tipo 1 (poliéster). Por outro lado, no teste de resistência à projeção de gravilha, a carga B.11 teve melhor desempenho no produto tipo 1.

4.3 Ranking (ordenação de cargas)

Embora não seja objetivo deste trabalho encontrar a melhor carga em todas as propriedades consideradas, foi feito um *ranking* (ordenação de cargas), para encontrar aquela carga que tem a melhor ponderação nos ensaios efetuados. Para tal, fez-se uma média de todas as percentagens de melhoria, obtidas em cada ensaio. Foram incluídos, nessa média, todos os resultados de cada teste, com a exceção dos testes de resistência à riscagem e de resistência à projeção de gravilha, uma vez que estes testes foram realizados apenas para alguns ensaios. Esta solução teórica foi realizada apenas para as cargas introduzidas no Produto tipo 1. No gráfico seguinte é possível ver os resultados deste *ranking*. Cada grupo de cargas está dividido por uma caixa a tracejado, sendo, a caixa laranja respetiva ao Grupo A (cargas tradicionais); a caixa lilás respetiva ao Grupo B (cargas adicionadas como aditivo) e a caixa verde respetiva ao Grupo C (cargas alternativas).

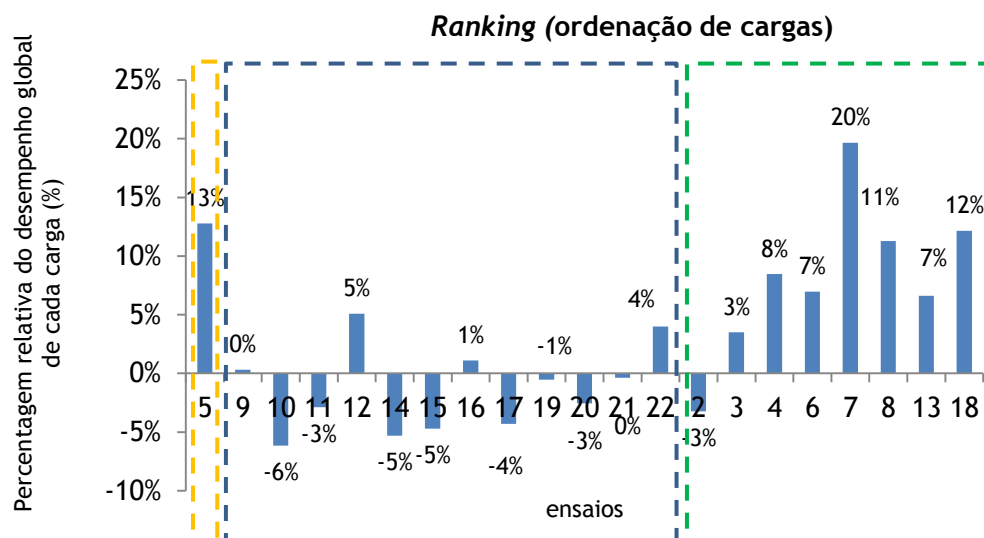


Figura 14- Ranking (ordenação de cargas)

Verifica-se que, de uma maneira geral, as cargas do Grupo C apresentam um desempenho global melhor, comparativamente ao Grupo B. A carga C.6, introduzida no ensaio 7, é a carga que apresenta o melhor resultado no *ranking* (ordenação de cargas).

Para avaliar o desempenho individual de cada carga nas propriedades consideradas, realizaram-se gráficos *radar*. Em seguida, é possível vermos um exemplo desta representação. No Anexo H, é possível consultar os gráficos *radar* para as restantes cargas estudadas.

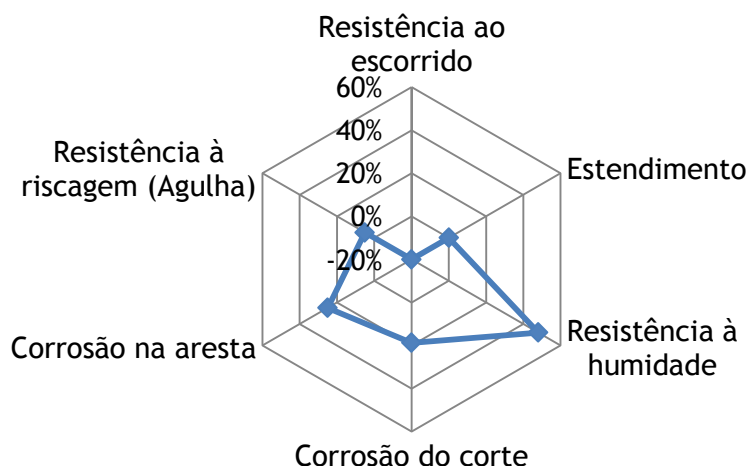


Figura 15- Gráfico radar para a carga A.2, carbonato de cálcio.

Foi, também, realizada uma tabela resumo dos resultados globais de cada ensaio. (Ver imagem H1, Anexo H) O sinal (+) foi atribuído para todas as cargas que contribuíram positivamente para a propriedade considerada; o sinal (±) foi atribuído a cargas que contribuíram razoavelmente para a propriedade considerada; o sinal (-) foi atribuído a cargas que contribuíram negativamente para a propriedade considerada.

O critério de avaliação pode ser consultado na primeira página do Anexo E.

5 Conclusões

A presente dissertação surgiu para dar resposta a uma necessidade de melhorar e ajustar um conjunto de propriedades dos revestimentos: resistência à humidade, propriedades mecânicas, propriedades anticorrosivas, propriedades reológicas, entre outras. Este estudo permitiu criar uma base de dados empírica, relativamente ao efeito da introdução dessas cargas nas diversas propriedades das tintas em pó. Foram estudadas 22 cargas num produto tipo 1 (ligante poliéster/HAA) e uma das cargas mais promissoras foi introduzida num produto tipo 2 (ligante poliuretano). Por sua vez, foram criados três Grupos distintos de cargas: o Grupo A (cargas tradicionais), o Grupo B (cargas adicionadas como aditivos) e Grupo C (cargas alternativas).

As cargas ou conjunto de cargas, C.1, C.1+F.1,C.1+F.2,C.3, B.1+A.1,B.2+A.1,B.3,B.8 e B.11+A.1 originaram um resultado positivo na *resistência ao escorrido* da tinta em pó, mantendo ou melhorando o *estendimento* da película. Os melhores resultados no teste de *resistência à humidade* foram obtidos com as cargas A.2 e C.3, ambos exibindo a mesma melhoria, relativamente à referência, 48%. Nos testes de *flexibilidade mandril cónico*, *aderência* e *resistência ao choque*, todas as cargas mostraram bom desempenho. Neste último teste, foi exceção a carga C.2. As cargas B.1 e C.2 foram as melhores na resistência à riscagem (Agulha), com melhorias face à referência de 12 % e 8%, respetivamente. No teste de *resistência a abrasão*, verificou-se que as cargas que melhor contribuíram para esta propriedade foram as cargas C.3 e B.3, com melhorias de 57% e 51%, respetivamente. No teste de *resistência ao impacto por gravilha* os melhores resultados foram obtidos com a introdução das cargas B.4 e B.11+A.1, apresentando melhorias relativamente à referência de 61% e 23%, respetivamente.

As cargas que contribuíram para um melhor desempenho na corrosão no corte e simultaneamente bom desempenho na corrosão da aresta foram as cargas C.1+F.2,A.2,C.3,B.6+A.1,B.9+A.1 e B.10+A.1.

Verificou-se que, na resistência à abrasão e na resistência à riscagem, as cargas B.11(O) e B.11 (NO) tiveram mais afinidade no produto tipo 2 (poliuretano) do que no produto tipo 1 (poliéster/HAA). Por outro lado, no teste de resistência à projeção de gravilha, a carga B.11 teve melhor desempenho no produto tipo 1. De uma maneira geral as cargas do Grupo C apresentam um desempenho global melhor, comparativamente ao Grupo B. A carga C.6 é a carga que apresenta o melhor resultado no ranking.

O projeto é de carácter inovador, tendo como objetivo trazer vantagens competitivas e diferenciadoras aos produtos CIN.

5.1 Outros Trabalhos Realizados

Na última semana do estágio na CIN, foi testada a incorporação de pigmentos termocrómicos numa tinta em pó, dada a identificação de uma oportunidade de inovação.

São apenas ensaios preliminares. No Anexo K, podem ser consultadas algumas imagens dos resultados.

5.2 Trabalho Futuro

Como trabalho futuro sugere-se:

- Combinar diferentes cargas a fim de procurar sinergias entre diferentes materiais e melhorar algumas propriedades (exemplo: terras diatomáceas+tipo C.2);
- Incorporação de diversas cargas, nomeadamente: pó de basalto e pó de cerâmica. Também são propostas, algumas combinações de matérias-primas: uma mistura de AlO_3/SiO_2 com *polycrystalline mullite* e uma mistura à base de fibra e pó de basalto;
- Incorporação de pó de ardósia, numa formulação de tinta em pó;
- Otimizar as condições de operação da extrusora, para uma melhor dispersão da carga B.11 na matriz polimérica;
- Medir condutividade elétrica de alguns ensaios presentes nesta dissertação;
- Estudos de permeabilidade;
- Ensaios de envelhecimento acelerado - Xenon e QUV-B para as melhores cargas.

5.3 Apreciação final

O trabalho desenvolvido permitiu encontrar diversas soluções úteis para a empresa, através da criação de uma base de dados empírica, que fornece informação sobre o efeito da introdução de diversas cargas, em várias propriedades da película de tinta.

Referências

1. Bate, David A. *The Science of Powder Coatings Chemistry, Formulation and Application*. London : SITA, 1990. pp. 81-88. Vol. 1.
2. Lange, Pieter Gillis de. *Powder Coatings Chemistry and Technology*. 2. Hannover : Vincentz, 2004. pp. 243-311.
3. Figueiredo, Paulo. CIN aposta no segmento indústria. 22 de Outubro de 2013.
4. [Online] [Citação: 23 de Junho de 2014.] <http://www.cin.pt>.
5. Gemmer, Erwin. *Fluidized bed coating process for coating with thermosetting materials*. US 3090696 A DE, 21 de May de 1963.
6. [Online] [Citação:26 de March de 2014.]
http://powder365.com/store/downloads/Introduction_to_Powder_Coating.pdf.
7. Oliveira, Vanessa. *Estudo e Otimização de Tintas em Pó para Aplicação em Superfícies Difíceis*. CIN e FEUP. 2009.
8. Complete Guide to Powder Coatings. [Online] 1999. [Citação: 2 de March de 2014.]
<http://interlock.ir/uploads/File/downloads/Powder%20Coating.pdf>.
9. Waelde, Lawrence R. *Thermoset Powder Coatings*. s.l. : Taylor & Francis Group, LLC, 2006, 89, pp. 1-12.
10. Stahlberg, Daniel. *Thermoset Polymers and Coatings Subjected to high compressive loads*. [Online] 2004. [Citação: 16 de May de 2014.]
<http://www.divaportal.org/smash/get/diva2:10689/FULLTEXT01.pdf>.
11. Liberto, Nicholas. *User`s guide to Powder Coating*. [Online] 2003. [Citação: 15 de June de 2014.]
http://books.google.pt/books?id=9nian0R4ieQC&pg=PA84&dq=User%60s+guide+to+powder&hl=ptPT&source=gbs_selected_pages&cad=3#v=onepage&q=User%60s%20guide%20to%20powder&f=false.
12. Valdoleiros, Diana Cristina. *Caracterização e Melhoria da Resistência da Película de Tintas em Pó*. CIN e FEUP. 2012.
13. Sander, Jorg et al. *Anticorrosive Coatings*. Hanover : Vincentz Network, 2010. pp. 85-90.
14. Thometzek, Peter. Prospects for UP powders. *European Coatings Journal*. April de 2002, Vol. 4, pp. 14,16,18,19.
15. Richard, Douglas S. *The Effect of Several Fillers on the Exterior Durability of Powder Coatings*, paper presented at Powder Coating 2002. 23-24 de September de 2002.

16. Gysau, Detlef. *Fillers for Paints, Fundamentals and Application*. s.l. : Vincentz Network GmbH & Co KG, 2006. pp. 19-27.
17. CIN, dados internos. 2014.
18. Wypych, George. *HandBook of Fillers*. 2. New York : Plastics Design Library, 2000. pp. 1-517.
19. Katz, Harry & Milewski, John. *HandBook of Fillers for Plastics*. New York : Van Nostrand Reinhold Company, 1987. pp. 9-60.
20. Wypych, George. *HandBook of Fillers*. New York : Plastics Design Library, 2000. pp. 1-517.
21. *The Effect of Several Fillers on the Exterior Durability of Powder Coatings*. Richard, Douglas S. Indianapolis : s.n., 23-24 de September de 2002, FOCUS ON POWDER COATINGS, p. 5.
22. Gysau, Detlef. *Fillers for paints*. [ed.] Vincentz Network. 2, September de 2011, p. 208.
23. Kersten, Dr Jens. UV Powder Coatings - State of Art, presented at PCE. May de 2002, p. 4.
24. Kalaei, Mohammadreza et al. Effect of nano-sized calcium carbonate on cure kinetics and properties of polyester/epoxy blend powder coatings. 2011, Vol. 71, pp. 173-180.
25. Mirabedini, S.M & A.Kiamanesh. The effect of micro and nano-sized particles on mechanical and adhesion properties of clear polyester powder coating. *Organic Coatings*. 2013, Vol. 76, pp. 1625-1632.
26. Sanches, Isabel Maria. *Esbranquiçamento de revestimentos de tinta em pó-compreensão e reformulação*. CIN e FEUP. 2011.
27. *Effect of TiO₂ pigment type on the UV degradation of filled material*. L.Wang, Deborah, et al., et al. 2011, J.Coat.Technology.
28. Wang, Deborah et al. Effect of TiO₂ pigment type on the UV degradation of filled material. *Coatings Technology*. 2011, Vol. 1, pp. 19-23.
29. Busell, Simon. Functional Fillers for Clear Wood Coatings-Is Nano Necessary? s.l. : PPCJ, 2011, Vol. 200(4555), pp. 26-28.
30. IUPAC. [Online] [Citação: 11 de Junho de 2014.] <http://goldbook.iupac.org>.
31. BOS, Wilhelmus Maria. *Prediction of coating durability - Early detection using electrochemical methods*. Enschede : s.n., 2008. pp. 1,3.
32. Martins, José Inácio. *A corrosão e proteção de metais*. Porto : s.n., 2004.
33. Lape, Nancy et al. Polydisperse flakes in barrier films. *Journal of Membrane Science*. 2004, pp. 29-37.

34. Takahashi, S. et. al. Gas barrier properties of butyl rubber/vermiculite nanocomposite coatings. *Polymer*. 2006, Vol. 47, pp. 3083-3093.
35. Crompton, Geoffrey. *Paint Composition*. EP0297186 A1 4 de Janeiro de 1989.
36. COX, David et al. *Acrylic coating powders comprising hydrofobic particles and powder coatings therefrom having filiform corrosion resistance*. EP 2085 436 B1 2010.
37. Harris, Sid. How Important is the Shape of Particles? *Focus on powder coatings*. October de 2013, pp. 1-2.
38. Fritzen, Petra & Rohe, Bernd. Functionalization of Particle Surfaces and Application in Coatings Thereof, paper presented at ACT 12 Conference in Sosnowiec. February de 2012, pp. 9-11.
39. *A Year of Promise fo Powder Coating*. Harris, Sid. January de 2014, Focus on powder coatings, pp. 1-2.
40. Bellisario, D. et al. Nano-Clay filled polyester coatings. 2013, Vol. 76, pp. 1863-1868.
41. Paton, K. et al. Scalable production of large quantities of defect-free-layer CI by shear exfoliation in liquids. 2014, Vol. 13, pp. 624-630.
42. Tang, Zhenghai et al. Incorporation of CI into polyester/carbon nanofibers composites for better multi-stimuli responsive shape memory performance. *Carbon*. 2013, Vol. 64, pp. 487-498.
43. Busuttil, Katerina. CI origami at the touch of a drop. *Materialstoday*. 2010, Vol. 13, p. 2.
44. UCF`s NanoScience Center develops a programme aimed at developed CI-based spray coating. *Found on SpecialChem Coating and Inks Formulation*. May de 2014, pp. 4-5.
45. Kalendova, D. A study of the effect of pigments and fillers on the properties of anticorrosive paints. *Pigment & Resin*. 2006, Vols. 35, nº2, pp. 83-94.
46. Sobre Cores. [Online] [Citação: 20 de Maio de 2014.] <http://sobrecorres.blogspot.pt/2010/03/modo-de-color-lab.html>.
47. [Online] [Citação: 25 de Junho de 2014.] <http://www.mixtech.com>.
48. Chemistry and Industry. August de 2011.
49. German, Randall M. *Powder Metallurgy Science*. 2. Chapter 2.
50. Fink, Johannes Karl. Unsaturated Polyester Resins. *Reactive Polymers Fundamentals and Application, a concise guide to Industrial Polymers*. s.l. : William Andrews, 2005, pp. 1-67.
51. Vries, Adriaan Jacobus et al. *Superdurable powder coating composition*. WO2012034507 A1 22 de Março de 2012.

Anexo A Exemplos - Estado da Arte

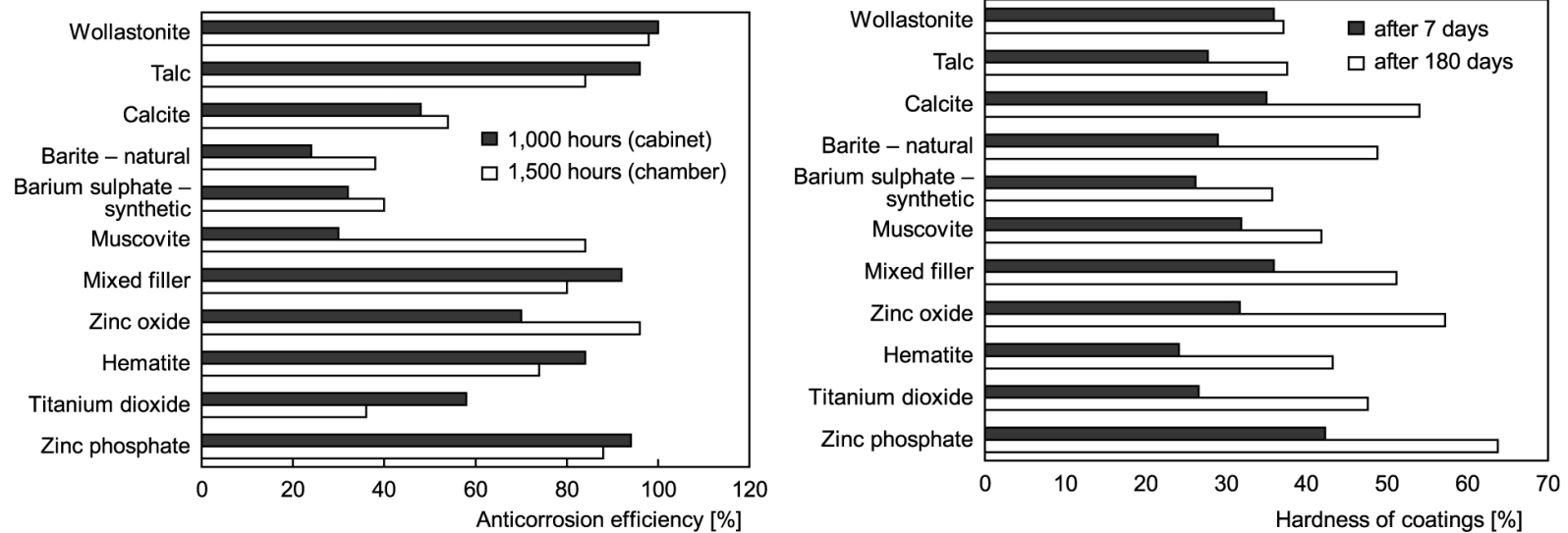


Figura A1 - Efeito de algumas cargas na proteção anticorrosiva e na dureza da película de tinta (45)

Exemplos - Estado da Arte

CIE $L^*a^*b^*$ (CIELAB) é um modelo cromático usado para descrever as cores que são perceptíveis ao olho humano. Foi realizado pela *Commission Internationale d'Eclairage*, razão pela qual se abrevia para CIE.

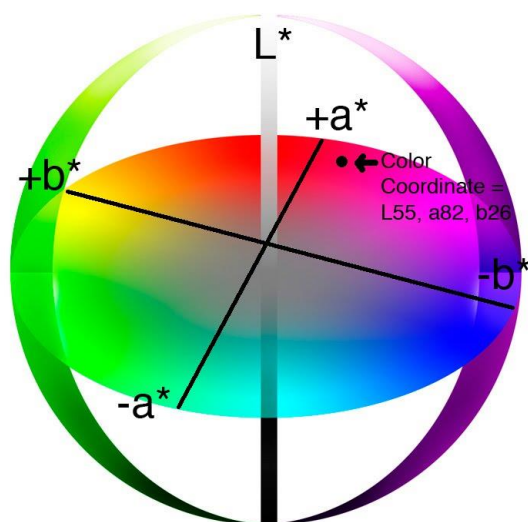


Figura A2 - Modelo de cor CIE $L^*a^*b^*$ (46)

Anexo B Morfologia das cargas

São dados alguns exemplos disponibilizados pelos fornecedores das matérias-primas

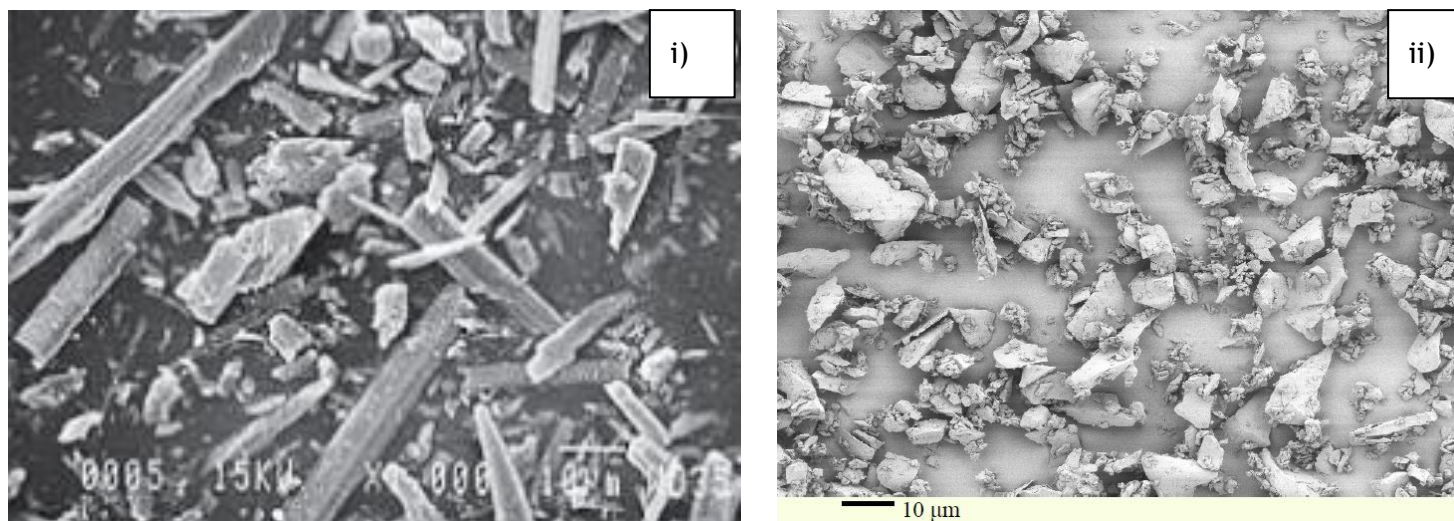


Figura B1 - Morfologia das cargas i) carga A.2; ii) carga C.3

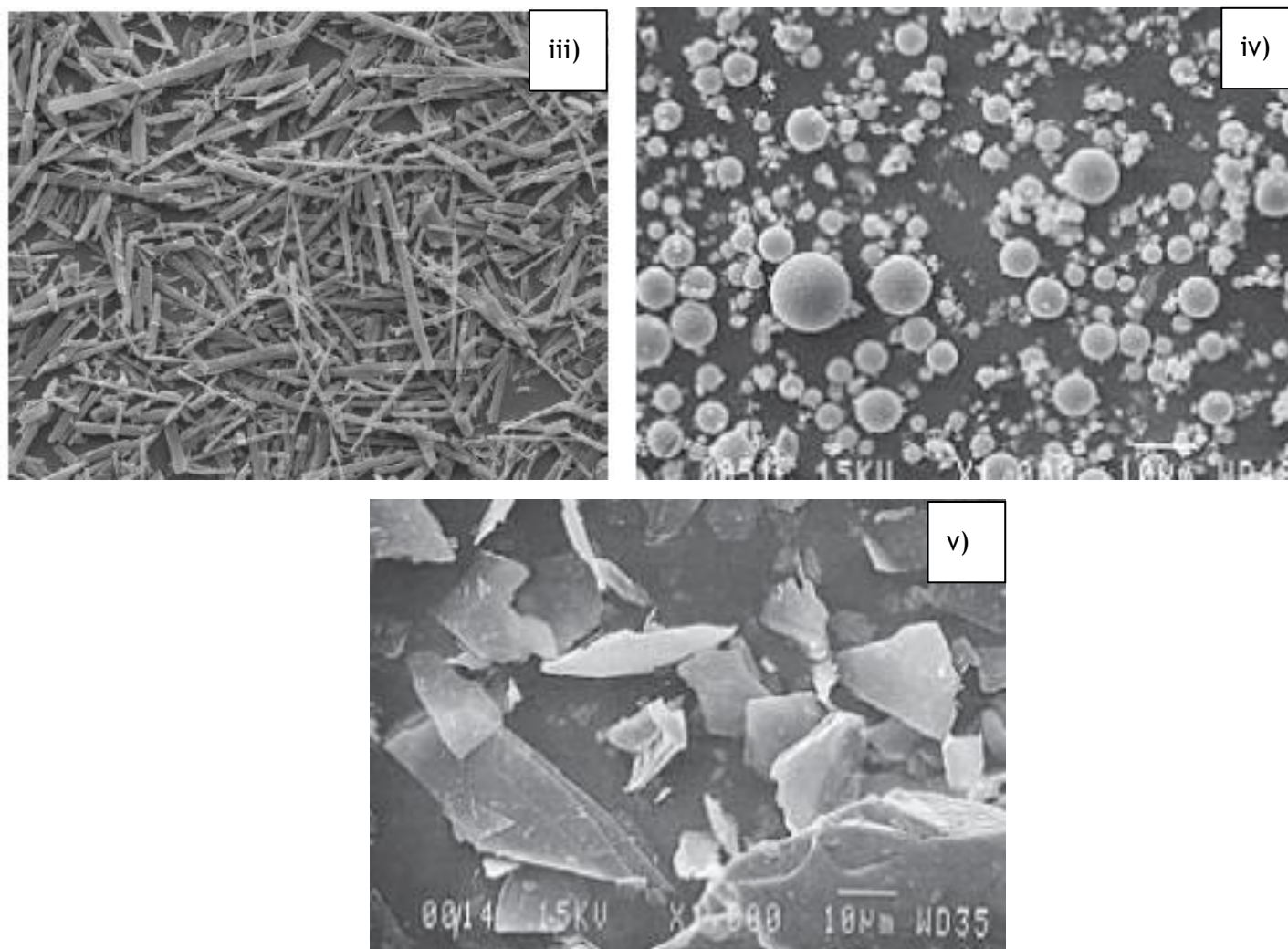


Figura B2 - Morfologia das cargas: iii) carga C.4;iv) carga B.1;v) carga B.8

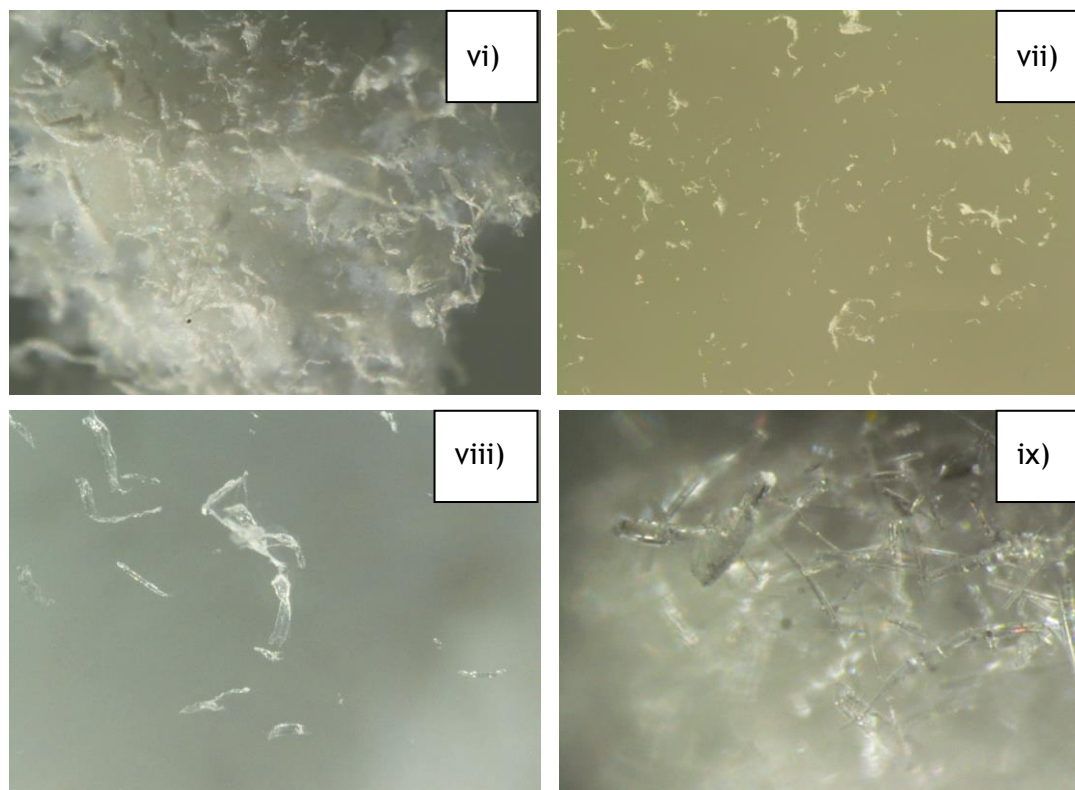


Figura B3 - vi) carga B.5(ampliação total de 64x)

vii) carga B.6(ampliação total de 64x)

viii) carga B.7(ampliação total de 32x)

ix) carga B.10(ampliação total de 192x)

Imagens obtidas através de uma lente NIKON SMV 18

Anexo C Imagens de alguns testes realizados



Figura C1 - i) Provete do ensaio de riscagem (Aguilha); ii) Aparelho de riscagem Elcometer3000/3 (automático)

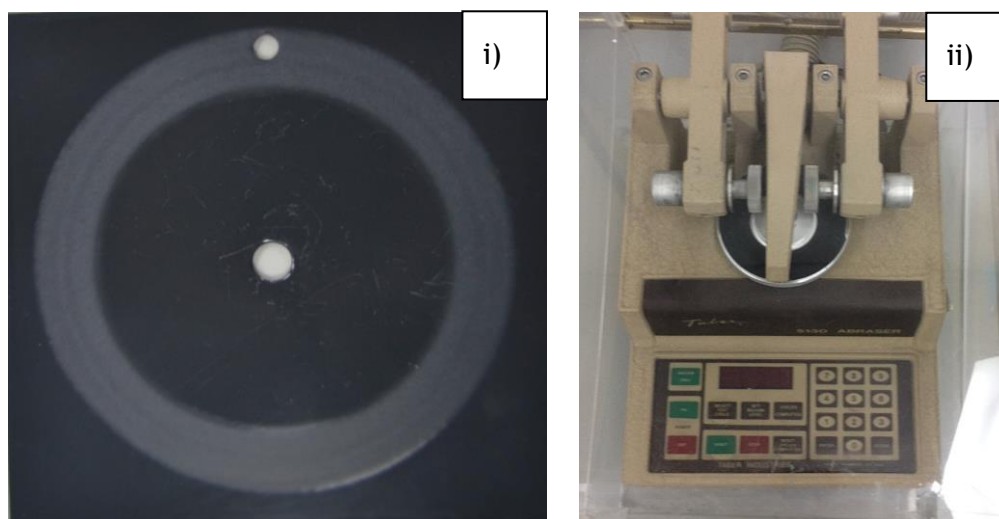


Figura C2 - i) Provete do método aplicado (Taber); ii) Aparelho Taber Abraser 5130 (automático)

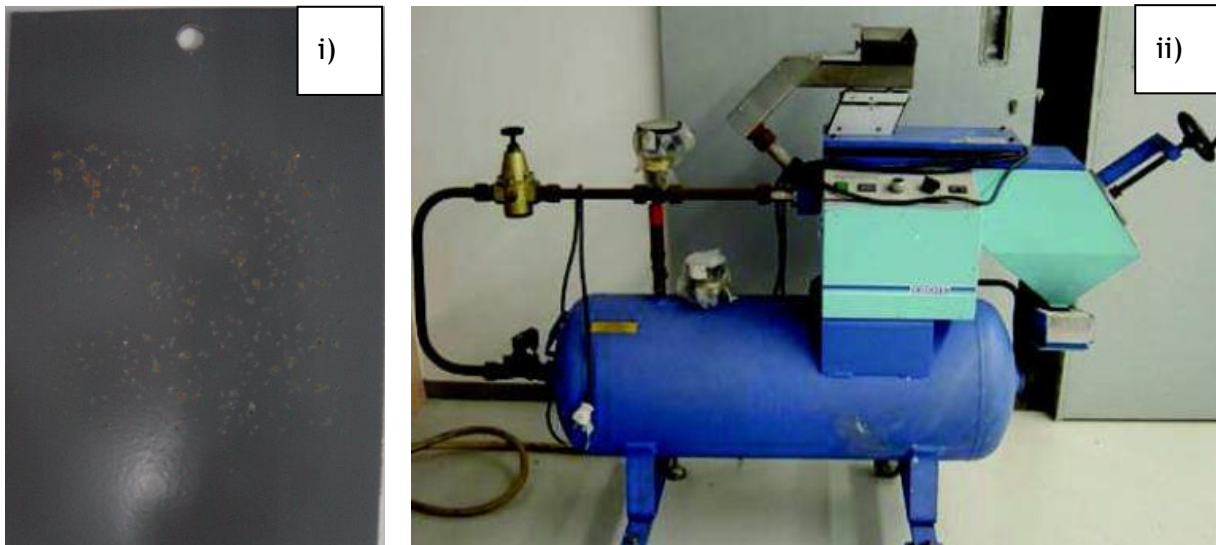


Figura C3 - i) Provete com o método aplicado (Gravilha); ii) Aparelho de projeção Erichsen (automático)

Anexo D Regimes de cura e caracterização dos provetes utilizados para cada teste realizado.

Tabela D1 - Regimes de cura para os vários testes realizados.

Teste	Tipo de provete	Regime de cura	Normas	Número de provetes/ensaio
Aspeto de película (estendimento/flow)	Alumínio	200 °C/10 min	-	1
Resistência à humidade	Flandres	180 °C/10 min	1518-1	2
Teste de resistência ao choque	Aço	200 °C/10 min	ISO 006272-	1
Teste de aderência			1 ISO 2409	
Flexibilidade do mandril cónico			ASTM D522	
Teste de resistência à riscagem (Agulha)	Aço	200 °C/10 min	1518-1	1
Teste de resistência à abrasão (Taber)	Aço	200 °C/10 min	D 4060	2

Tabela D2 - Regimes de cura para os vários testes realizados (continuação)

Teste	Tipo de provete	Regime de cura	Normas	Número de provetes/ensaio
Teste de resistência à projeção de gravilha	aço	200 °C/10 min	ISO/FDIS 20567-1	1
Ensaio em nevoeiro salino neutro	Ferro fosfatado	200 °C/10 min	ISO 9227	2

Nota: Flandres é um material composto por ferro e aço de baixo teor de carbono revestido com estanho.

Tabela D3 -Gama de espessuras normalizadas, para cada ensaio.

Teste	Espessuras, µm
Aspeto de película (estendimento/flow)	80-90
Resistência à humidade	80-90
Teste de resistência ao choque Teste de aderência Flexibilidade mandril cónico	60-70
Teste de resistência à riscagem (Aguilha)	75-85
Teste de resistência à abrasão (Taber)	60-70
Teste de resistência à projeção de gravilha	85-95
Ensaio em nevoeiro salino neutro	65-75

Anexo E Resultados - Critério de avaliação (Produto tipo 1)

Foi atribuída a classificação verde aos sistemas com comportamento melhor ou igual que a referência. Os intervalos de valores escolhidos para a classificação amarela variaram entre -5% e -15%, dependendo da propriedade em estudo. A escolha teve em conta uma diferenciação dos resultados obtidos, tendo em conta o valor máximo e o valor mínimo obtido para cada propriedade.

Tabela E1 - Critério de avaliação escolhido para cada propriedade estudada

Propriedades	Avaliação		
Resistência ao escorrido	$\geq 0\%$	$< 0\%$ e $\geq -10\%$	$< -10\%$
Estendimento	$\geq 0\%$	$< 0\%$ e $\geq -15\%$	$< -15\%$
Resistência à humidade	$\geq 0\%$	$< 0\%$ e $\geq -15\%$	$< -15\%$
Corrosão do corte	$\geq 0\%$	$< 0\%$ e $\geq -10\%$	$< -10\%$
Corrosão na aresta	$\geq 0\%$	$< 0\%$ e $\geq -10\%$	$< -10\%$
Resistência à riscagem (Aguilha)	$\geq 0\%$	$< 0\%$ e $\geq -5\%$	$< -5\%$
Resistência à abrasão (Taber)	$\geq 0\%$	$< 0\%$ e $\geq -5\%$	$< -5\%$
Resistência à projeção de gravilha	$\geq 0\%$	$< 0\%$ e $\geq -5\%$	$< -5\%$

Resultados (Produto tipo 1)

Tabela E2 - Percentagens de melhoria obtidas em cada ensaio, relativamente à referência

Grupos de cargas	Ensaio	Resistência ao escorrido	Estendimento	Resistência à humidade	Corrosão do corte	Corrosão na aresta
A	1	0%	0%	0%	0%	0%
	5	-20%	0%	48%	19%	25%
B	9	18%	0%	-46%	19%	0%
	10	4%	0%	-59%	25%	0%
	11	9%	-14%	-36%	13%	13%
	12	25%	-29%	26%	19%	-13%
	14	38%	-14%	-65%	19%	0%
	15	-1%	0%	-53%	25%	13%
	16	16%	-14%	-13%	0%	25%
	17	3%	-14%	-15%	-13%	25%
	19	2%	-14%	-21%	19%	13%
	20	1%	-14%	-10%	19%	0%
	21	-6%	-14%	23%	13%	13%
	22	10%	0%	4%	13%	0%
C	2	0%	0%	-26%	6%	0%
	3	3%	0%	-10%	25%	0%
	4	9%	0%	1%	25%	13%
	6	46%	-29%	-28%	-6%	50%
	7	3%	0%	48%	25%	38%
	8	15%	-14%	25%	13%	38%
	13	2%	0%	27%	13%	0%
	18	24%	0%	17%	13%	25%

A resistência à abrasão (*Taber*) e a resistência à projeção de gravilha apenas foi determinada para aquelas cargas cuja função indicava melhorias específicas para essa mesma propriedade. (N.D significa não determinado)

Tabela E3 - Percentagens de melhoria obtidas em cada ensaio, relativamente à referência (continuação).

Grupos de cargas	Ensaio	Resistência à riscagem (Agulha)	Resistência à abrasão (<i>Taber</i>)	Resistência à projeção de gravilha
A	1	0%	0%	0%
	5	5%	N.D	N.D
B	9	12%	-25%	-10%
	10	-7%	-36%	-27%
	11	-1%	N.D	N.D
	12	1%	-19%	71%
	14	-10%	N.D	N.D
	15	-11%	N.D	N.D
	16	-8%	40%	N.D
	17	-12%	-32%	N.D
	19	-1%	-119%	17%
	20	-11%	-43%	20%
	21	-30%	-30%	N.D
	22	2%	-90%	25%
C	2	0%	N.D	N.D
	3	3%	N.D	N.D
	4	3%	-4%	N.D
	6	8%	24%	-14%
	7	4%	57%	N.D
	8	-8%	31%	-22%
	13	-2%	51%	-5%
	18	-5%	24%	N.D

Anexo F Resultados dos testes realizados (Produto tipo 1)

$$\%melhoria = \frac{valor_{exp.} - valor_{ref.}}{valor_{ref.}} \times 100$$

Tabela F1 - Resultados experimentais obtidos no teste de resistência ao escorrido

REPLICADO 1				REPLICADO 2			REPLICADO 3			Média	Desvio Padrão
ensaios	comprimento de escorrido, mm	referência	% de melhoria	comprimento de escorrido, mm	Referência	% de melhoria	comprimento de escorrido, mm	referência	% de melhoria		
1-ref.	7,5	7,5	0%	-	-	-	-	-	-	0%	-
2	7,5	7,5	0%	-	-	-	-	-	-	0%	-
3	7,3	7,5	3%	-	-	-	-	-	-	3%	-
4	6,8	7,5	9%	-	-	-	-	-	-	9%	-
5	7,8	6,5	-20%	-	-	-	-	-	-	-20%	-
6	3,5	6,5	46%	-	-	-	-	-	-	46%	-
7	6,3	6,5	3%	-	-	-	-	-	-	3%	-
8	5,5	6,5	15%	-	-	-	-	-	-	15%	-
9	6	7,1	15%	5,3	6,9	23%	5,7	6,7	15%	18%	4,62%
10	6,9	7,1	3%	6,6	6,9	4%	6,4	6,7	4%	4%	0,92%
11	6,8	7,1	4%	6,5	6,9	6%	5,5	6,7	18%	9%	7,49%
12	5,3	7,1	25%	-	-	-	-	-	-	25%	-
13	6,9	7,1	3%	6,8	6,9	1%	-	-	-	2%	0,97%
14	4,5	7,1	37%	4,2	6,9	39%	-	-	-	38%	1,78%
15	7	7,1	1%	7,2	6,9	-4%	-	-	-	-1%	4,07%
16	5,5	7,1	23%	6,3	6,9	9%	5,5	6,7	18%	16%	7,05%
17	6,9	7,1	3%	-	-	-	-	-	-	3%	-
18	5,4	7,1	24%	-	-	-	-	-	-	24%	-
19	6,5	6,9	6%	6,9	6,8	-1%	-	-	-	2%	5,14%
20	6,9	6,9	0%	6,6	6,8	3%	-	-	-	1%	2,08%
21	7,3	6,9	-6%	-	-	-	-	-	-	-6%	-
22	6,1	6,8	10%	-	-	-	-	-	-	10%	-

Tabela F2 - Resultados experimentais obtidos no estendimento da película de tinta

ensaios	Estendimento (padrões PCI)	% de melhoria
1-ref.	7	0%
2	7	0%
3	7	0%
4	7	0%
5	7	0%
6	5	-29%
7	7	0%
8	6	-14%
9	7	0%
10	7	0%
11	6	-14%
12	5	-29%
13	7	0%
14	6	-14%
15	7	0%
16	6	-14%
17	6	-14%
18	7	0%
19	6	-14%
20	6	-14%
21	6	-14%
22	7	0%

Tabela F3 - Resultados experimentais obtidos no teste de resistência à humidade

ensaio	provete 1	provete 2	ΔL^* médio	% de melhoria
	ΔL^*	ΔL^*		
1-ref.	6,1	7,3	6,7	0%
2	8,8	8,1	8,4	-26%
3	7,1	7,6	7,4	-10%
4	6,9	6,3	6,6	1%
5	3,7	3,3	3,5	48%
6	8,3	8,8	8,6	-28%
7	3,7	3,3	3,5	48%
8	4,9	5,2	5,0	25%
9	10,2	9,4	9,8	-46%
10	10,6	10,7	10,7	-59%
11	8,7	9,6	9,1	-36%
12	4,2	5,7	5,0	26%
13	4,7	5,1	4,9	27%
14	12,7	9,4	11,0	-65%
15	10,2	10,4	10,3	-53%
16	7,9	7,2	7,6	-13%
17	7,3	8,1	7,7	-15%
18	5,2	6,0	5,6	17%
19	9,6	6,6	8,1	-21%
20	7,5	7,3	7,4	-10%
21	4,9	5,4	5,2	23%
22	6,5	6,4	6,5	4%

Tabela F4 - Resultados experimentais para os testes de aderência, flexibilidade e resistência ao choque

ensaios	Teste de aderência	Teste de flexibilidade	Teste de resistência ao choque, kg.cm
1-ref.	0	0,125	98
2	0	0,125	98
3	0	0,125	98
4	0	0,125	98
5	0	0,125	98
6	0	fissura aos 0,125	20
7	0	0,125	98
8	0	0,125	98
9	0	0,125	98
10	0	0,125	98
11	0	0,125	98
12	0	0,125	98
13	0	0,125	98
14	0	0,125	98
15	0	0,125	98
16	0	0,125	98
17	0	0,125	98
18	0	0,125	98
19	0	0,125	98
20	0	0,125	98
21	0	0,125	98
22	0	0,125	98

Tabela F5 - Resultados experimentais para as resistências à riscagem, abrasão e projeção de gravilha

ensaios	Resistência à riscagem (Agulha), kg	% de melhoria	Resistência à Abrasão (Taber), kg	Resistência à projeção de gravilha	% de melhoria
	Média		Média (Razão de desgaste)	Média do nº de danos causados pela gravilha	
1-ref.	3,650	0,0%	4,1%	55,3	0%
2	3,650	0,0%	N.D	N.D	N.D
3	3,775	3,4%	N.D	N.D	N.D
4	3,750	2,7%	4,3%	N.D	N.D
5	3,833	5,0%	N.D	N.D	N.D
6	3,950	8,2%	3,2%	65,7	-19%
7	3,800	4,1%	1,8%	N.D	N.D
8	3,350	-8,2%	2,8%	65,3	-18%
9	4,075	11,6%	5,2%	57,3	-4%
10	3,400	-6,8%	5,6%	61,7	-11%
11	3,600	-1,4%	N.D	N.D	N.D
12	3,700	1,4%	4,9%	21,3	61%
13	3,583	-1,8%	2,0%	59,7	-8%
14	3,300	-9,6%	N.D	N.D	N.D
15	3,250	-11,0%	N.D	N.D	N.D
16	3,375	-7,5%	2,5%	N.D	N.D
17	3,225	-11,6%	5,5%	N.D	N.D
18	3,450	-5,5%	3,2%	N.D	N.D
19	3,600	-1,4%	9,1%	48,7	12%
20	3,250	-11,0%	5,9%	46,3	16%
21	2,550	-30,1%	5,4%	N.D	
22	3,725	2,1%	7,9%	42,7	23%

Exemplo de cálculo para determinar a razão de desgaste

Tabela F6 - Resultados experimentais do ensaio 1, no teste de abrasão (Taber)

ensaio	espessura, μm	massa inicial	massa final	Razão de desgaste, I	média
1-ref.	68,13	77,8256	77,8202	2,70%	4,15%
1	60,1	77,1507	77,1395	5,60%	

A razão de desgaste é definida como sendo 1000 vezes a perda em peso (miligramas por ciclo) e define-se pela seguinte expressão:

$$I = \frac{m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}}{n} \times 1000 \quad (1)$$

Sendo m_{inicial} a massa inicial do provete, m_{final} a massa final do provete depois de ter passado pelo processo abrasivo e n o número de ciclos, que neste caso deste trabalho, foi igual a 200 ciclos.

Temos, como exemplo de cálculo:

$$I = \frac{77,8256 - 77,8202}{200} \times 1000 = 2,70\%$$

Tabela F7 - Resultados experimentais para a corrosão no corte e corrosão na aresta

ensaios	Média de corrosão no corte, mm	% de melhoria	Média de corrosão na aresta, mm	% de melhoria
1-ref.	2,0	0%	4	0%
2	1,9	6%	4	0%
3	1,5	25%	4	0%
4	1,5	25%	3,5	13%
5	1,6	19%	3	25%
6	2,1	-6%	2	50%
7	1,5	25%	2,5	38%
8	1,8	13%	2,5	38%
9	1,6	19%	4	0%
10	1,5	25%	4	0%
11	1,8	13%	3,5	13%
12	1,6	19%	4,5	-13%
13	1,8	13%	4	0%
14	1,6	19%	4	0%
15	1,5	25%	3,5	13%
16	2,0	0%	3	25%
17	2,3	-13%	3	25%
18	1,8	13%	3	25%
19	1,6	19%	3,5	13%
20	1,6	19%	4	0%
21	1,8	13%	3,5	13%
22	1,8	13%	4	0%

Anexo G Resultados dos testes realizados com Produto tipo 2

Tabela G1 - Resultados experimentais obtidos no teste de resistência à abrasão

ensaios	espessura, μm	m_{inicial} , g	m_{final} , g	Razão de desgaste, l	Média das razões de desgaste	% de melhoria
1-ref.	62,05	77,6629	77,6623	0,3%	0,7%	0%
	66,76	77,7027	77,7003	1,2%		
2	59,40	77,8164	77,8162	0,1%	0,9%	-20%
	68,66	77,3833	77,3799	1,7%		
3	68,68	78,0450	78,0445	0,3%	0,2%	77%
	67,28	77,5125	77,5123	0,1%		

Tabela G2 - Resultados experimentais obtidos no teste de resistência à projeção de gravilha

ensaios	Média do nº de danos causados pela gravilha	% de melhoria
1-ref.	47,3	0%
2	43,6	8%
3	39,3	17%

Anexo G - Produto tipo 2

Tabela G3 - Resultados experimentais obtidos no teste de resitência (Aguilha)

ensaios	espessura, μm	massa, g	espessura média, μm	média das massas, g	% de melhoria
1	77,7	4,350	80	4,400	0%
	77,7	4,400			
	84,1	4,450			
2	82,8	4,500	83	4,620	5%
	83,2	4,600			
	82,2	4,550			
	82,2	4,700			
	83,8	4,750			
3	78,9	4,350	79	4,383	-1%
	78,9	4,400			
	78,9	4,400			

Anexo H Gráficos *radar* (cargas estudadas no Produto tipo 1)

Os gráficos tipo radar, permitem analisar o desempenho global de cada carga selecionada, em cada propriedade estudada.

Sulfato de Bário - Referência

Figura H1 - sulfato de bário

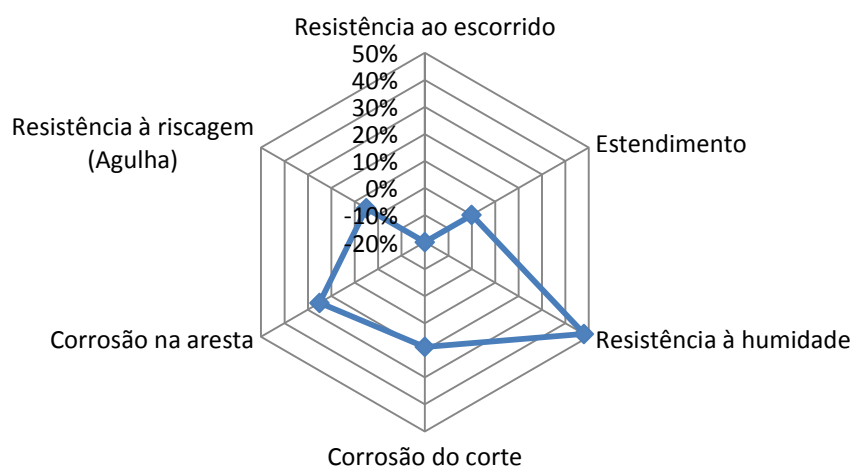


Figura H2 - carga A.2 (carbonato de cálcio)

Gráficos radar para as cargas do Grupo B

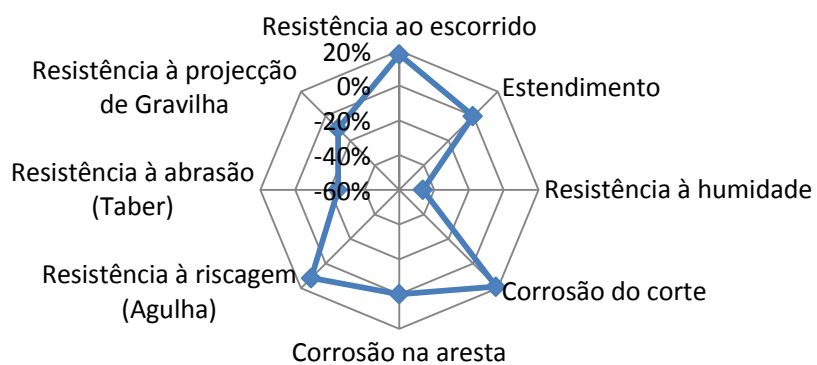


Figura H3 - Carga B.1+A.1

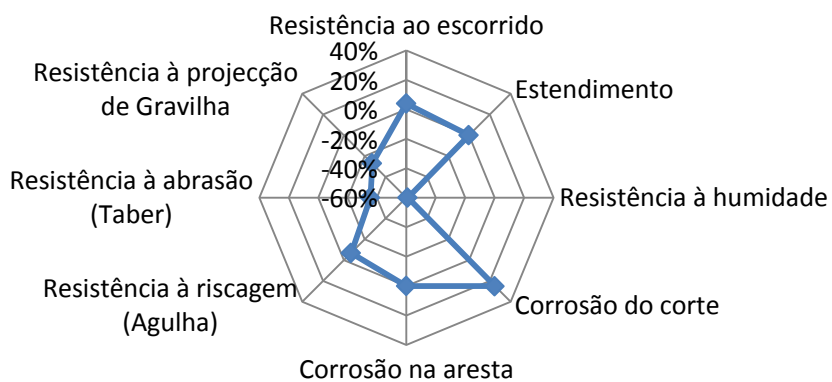


Figura H4 - Carga B.2+A.1

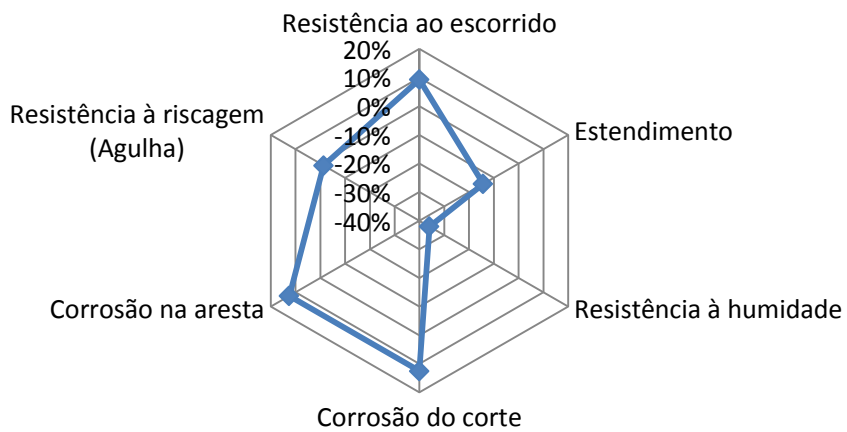


Figura H5- B.3+A.1

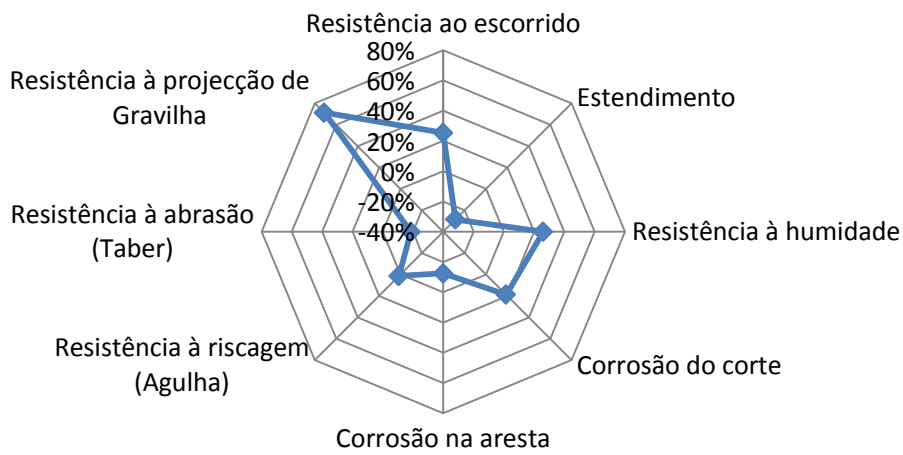


Figura H6 - B.4+A.1

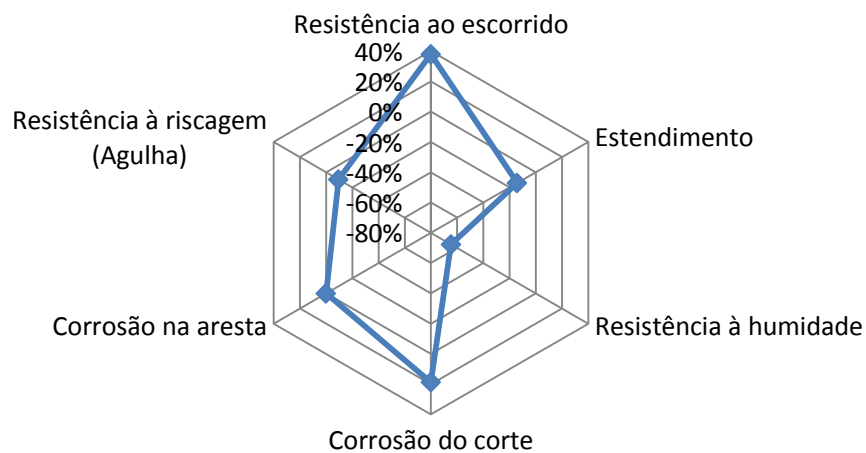


Figura H7 - Carga B.5+A.1

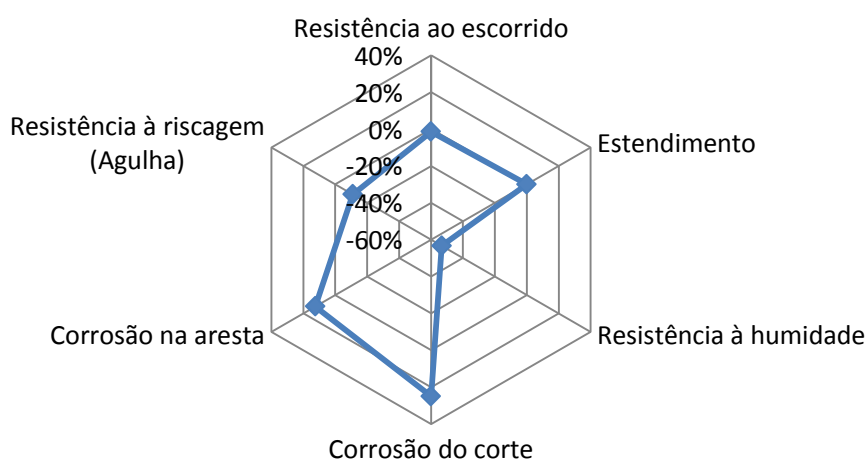


Figura H8 - Carga B.6+A.1

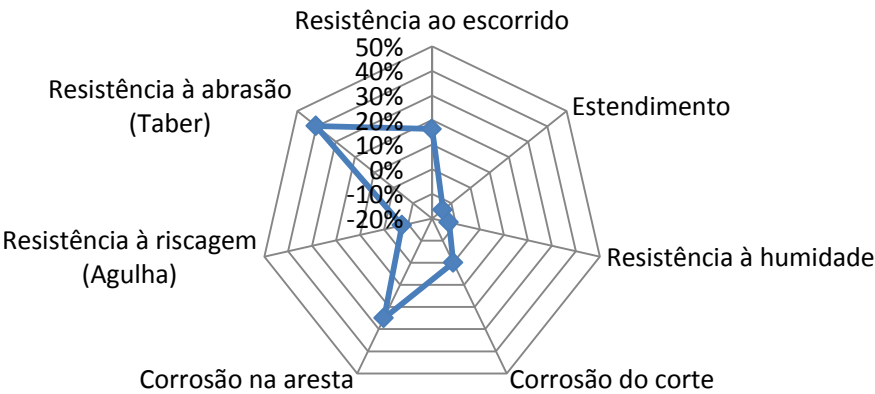


Figura H9 - Carga B.7+A.1

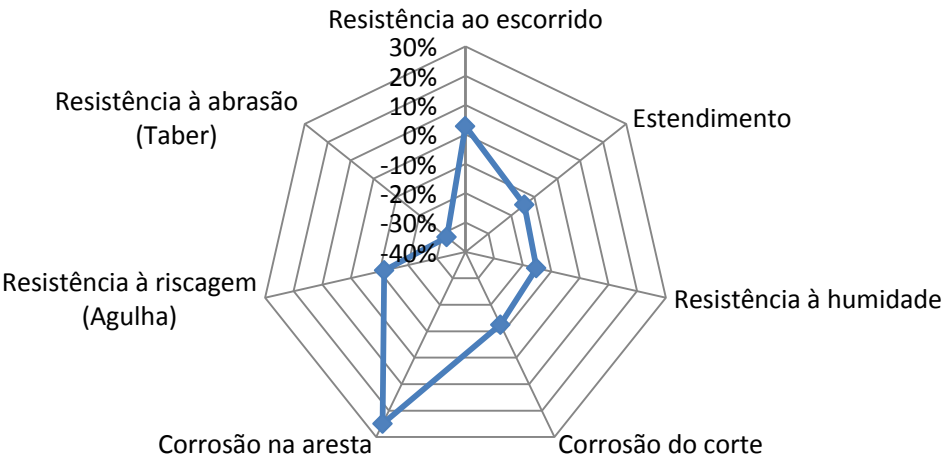


Figura H10 - Carga B.8+A.1

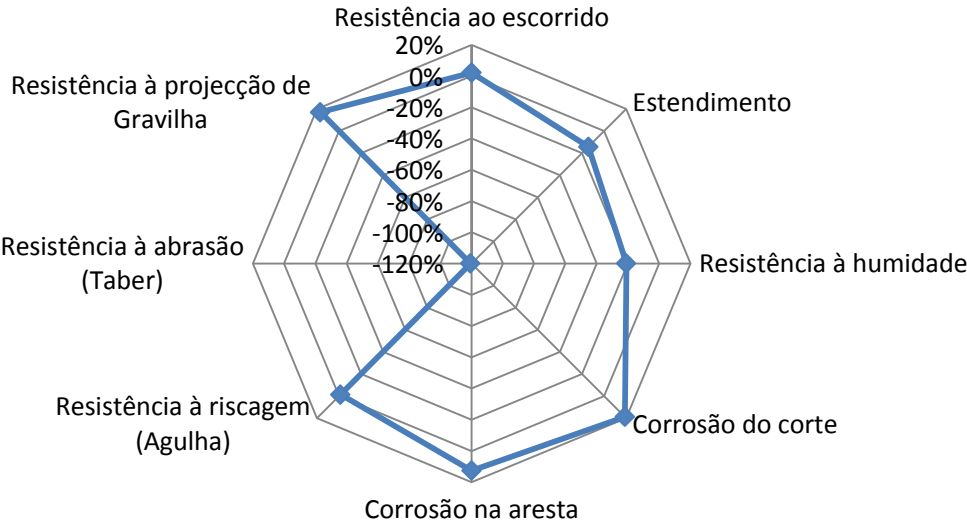


Figura H11 - Carga B.9+A.1

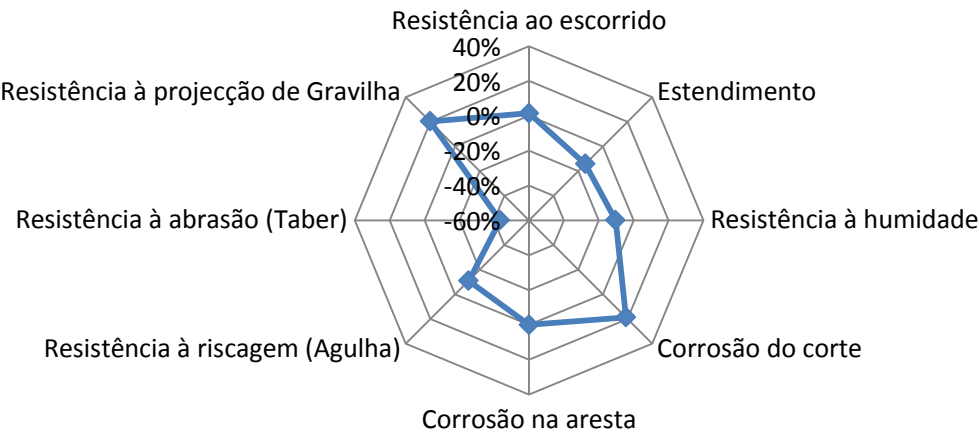


Figura H12 - Carga B.9(O)+A.1

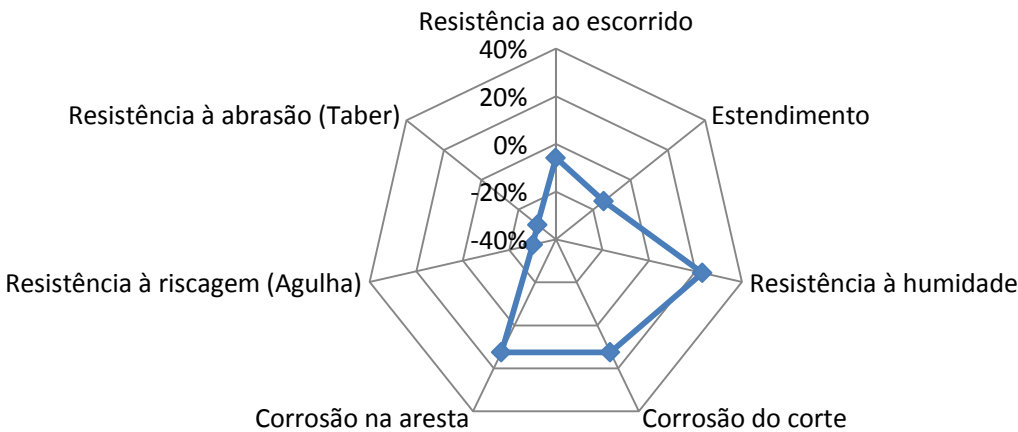


Figura H13 - Carga B.10+A.1

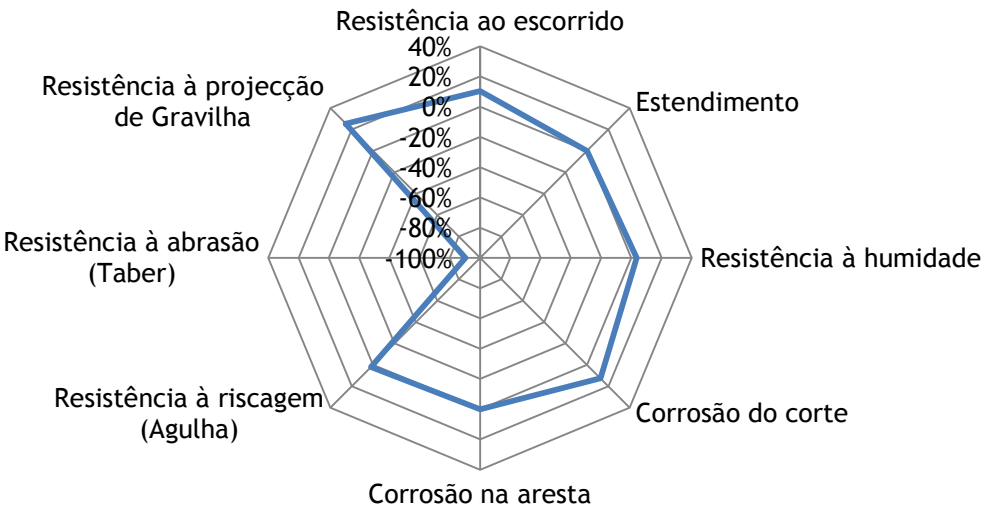


Figura H14 - B.11+A.1

Gráficos radar para as cargas do Grupo C

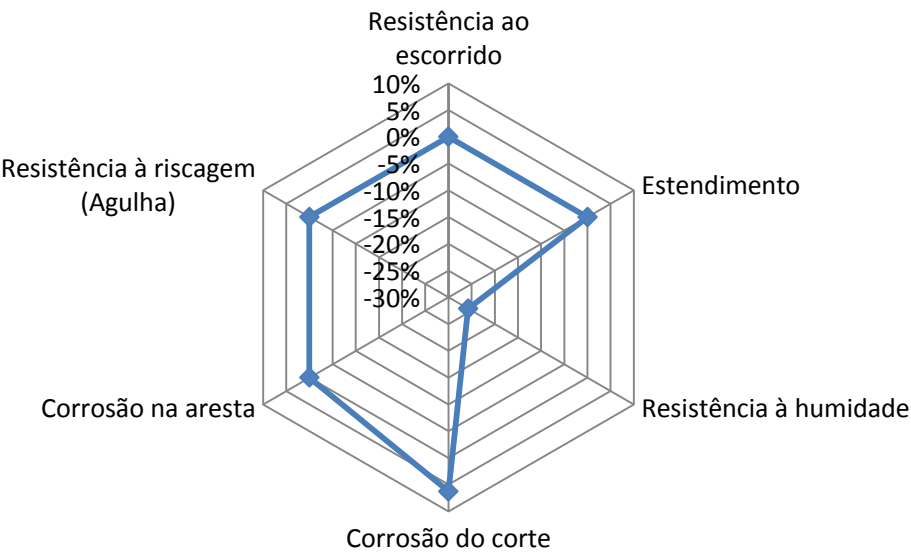


Figura H15 - C.1

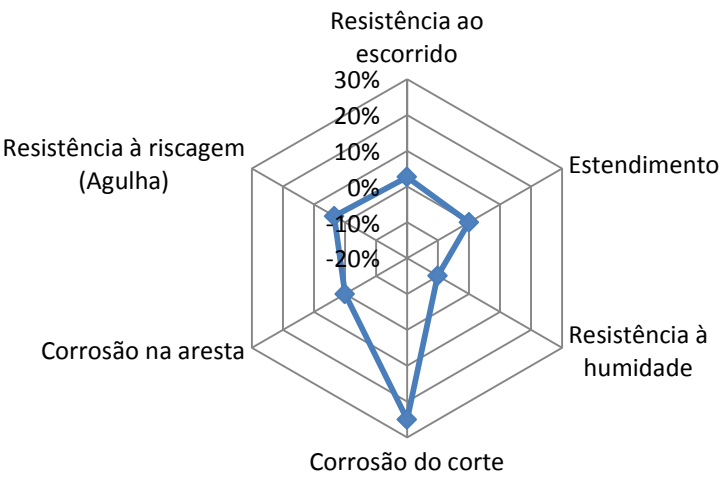


Figura H16 - Carga C.1+F.1

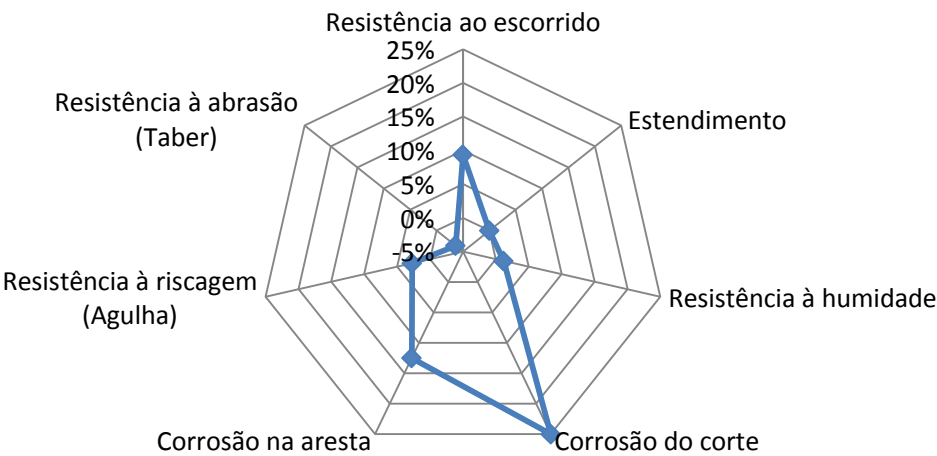


Figura H17 - Carga C.1+F.2

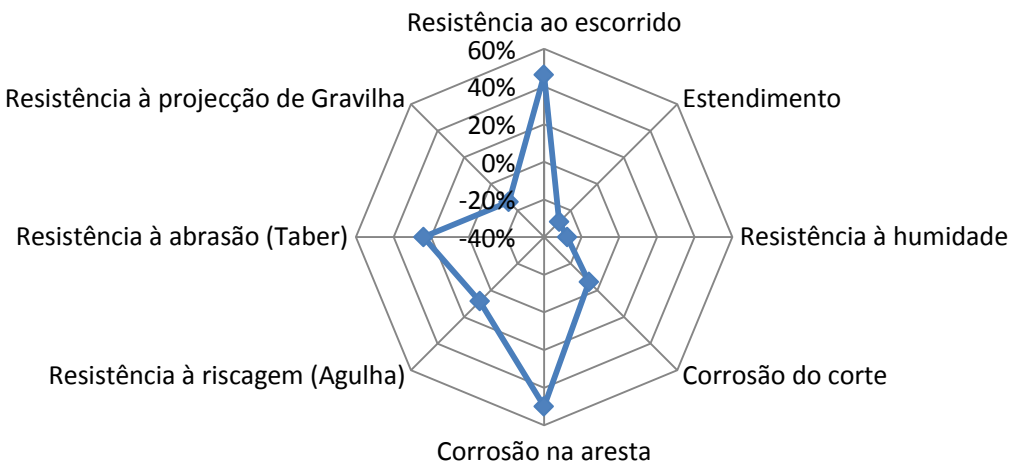


Figura H18 - Carga C.2

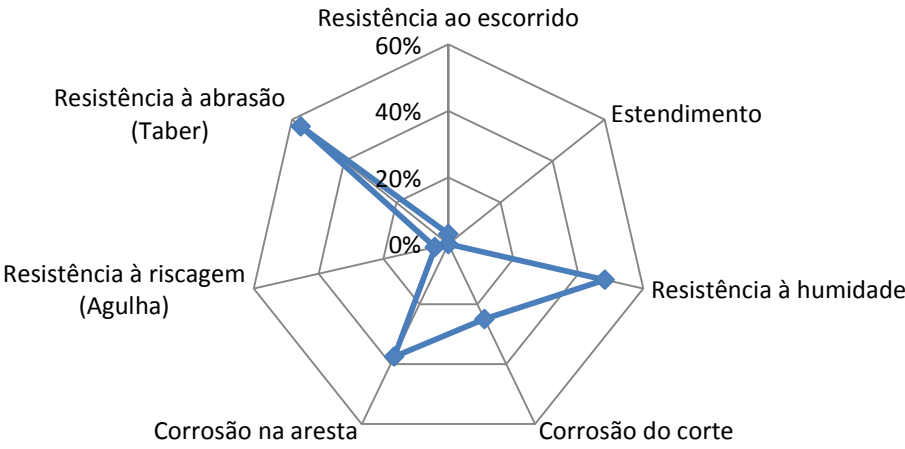


Figura H19 - Carga C.3

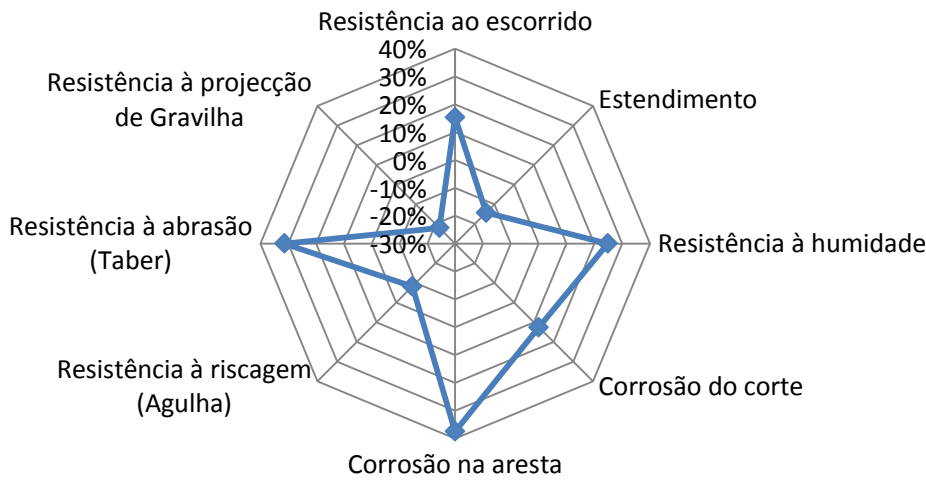


Figura 20 - Carga C.4

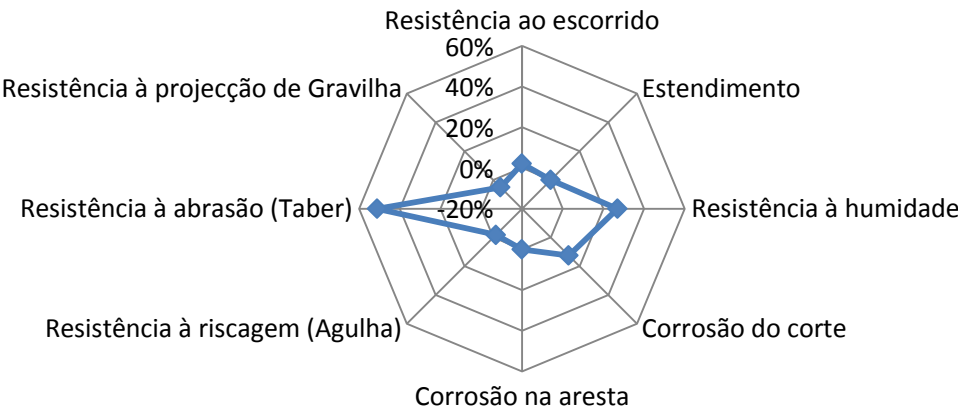


Figura 21 - Carga B.3

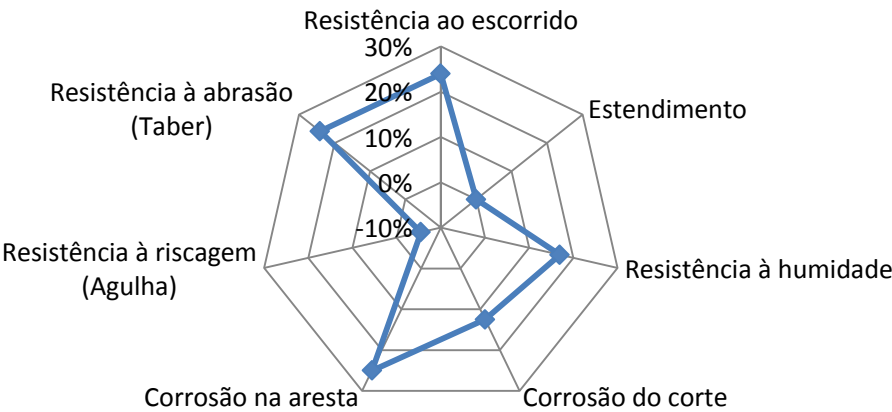


Figura 21 - Carga B.8

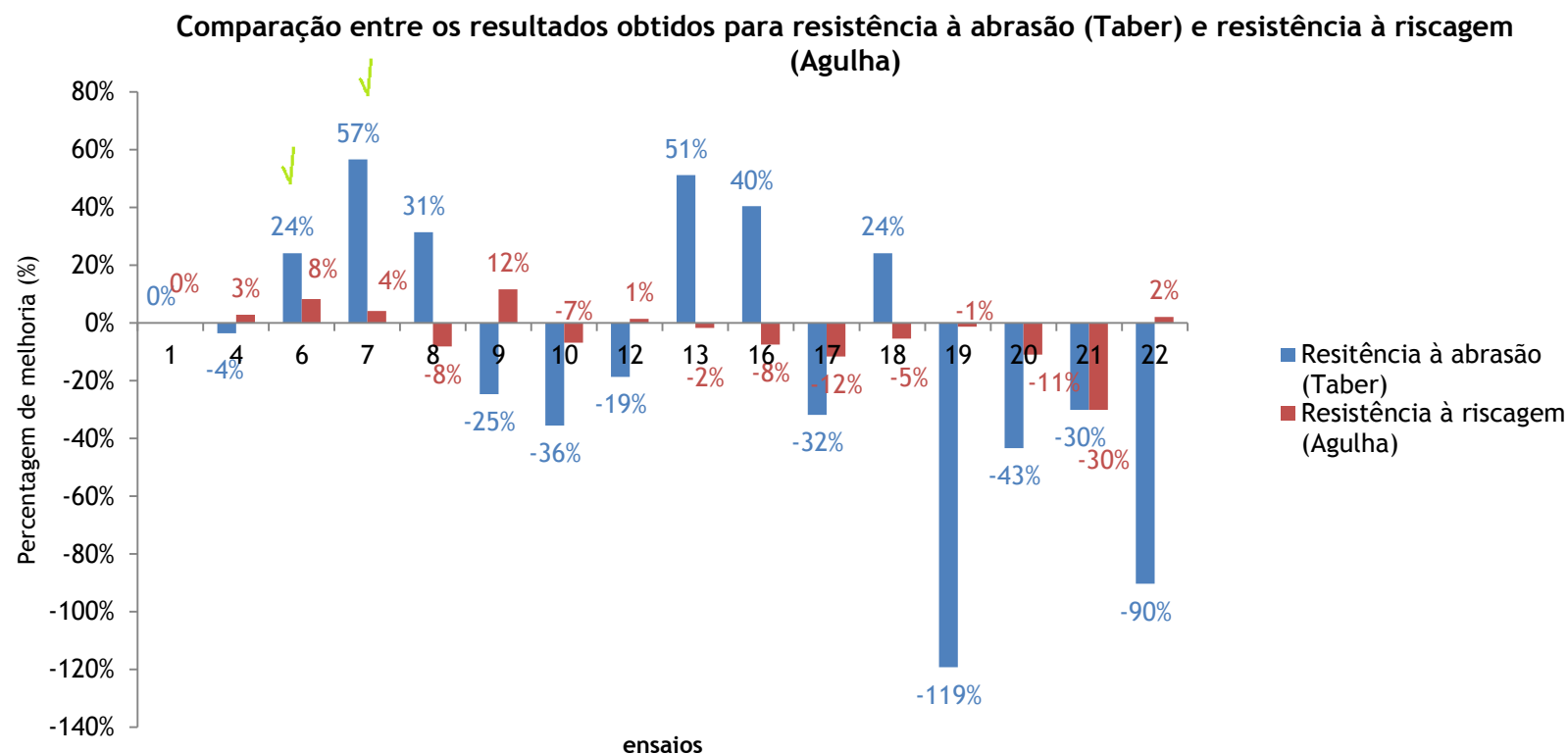
Tabela H1- Classificação global das cargas para cada propriedade estudada

Grupos de cargas	Ensaio	Resistência ao escorrido	Estendimento	Resistência à humidade	Corrosão do corte	Corrosão na aresta	Resistência à riscagem (Agulha)	Resistência à abrasão (Taber)	Resistência à projeção de gravilha
A	5	-	+	+	+	+	+	N.D	N.D
	9	+	+	-	+	+	+	-	-
B	10	+	+	-	+	+	-	-	-
	11	+	±	-	+	+	±	N.D	N.D
	12	+	-	+	+	-	+	-	+
	14	+	±	-	+	+	-	N.D	N.D
	15	±	+	-	+	+	-	N.D	N.D
	16	+	±	±	+	+	-	+	N.D
	17	+	±	±	-	+	-	-	N.D
	19	+	±	-	+	+	±	-	+
	20	+	±	-	+	+	-	-	+
	21	±	±	+	+	+	-	-	N.D
	22	+	+	+	+	+	+	-	+
C	2	+	+	-	+	+	+	N.D	N.D
	3	+	+	-	+	+	+	N.D	N.D
	4	+	+	+	+	+	+	±	N.D
	6	+	-	-	-	+	+	+	-
	7	+	+	+	+	+	+	+	N.D
	8	+	±	+	+	+	-	+	-
	13	+	+	+	+	+	±	+	±
	18	+	+	+	+	+	±	+	N.D

Anexo I Discussão de resultados

Apenas nos ensaios 6 e 7 foi possível obter resultados, simultaneamente, melhores do que a referência. É de notar, como foi referido na discussão de resultados, que a natureza destes teste é diferente. O teste de resistência à riscagem está relacionado com dureza do revestimento em profundidade, enquanto que o teste de resistência à abrasão está relacionado com a dureza e atrito na superfície.

Figura I1 - Comparação entre os resultados obtidos para resistência à abrasão (Taber) e resistência à riscagem (Agulha)



Anexo J Exemplos de alguns provetes

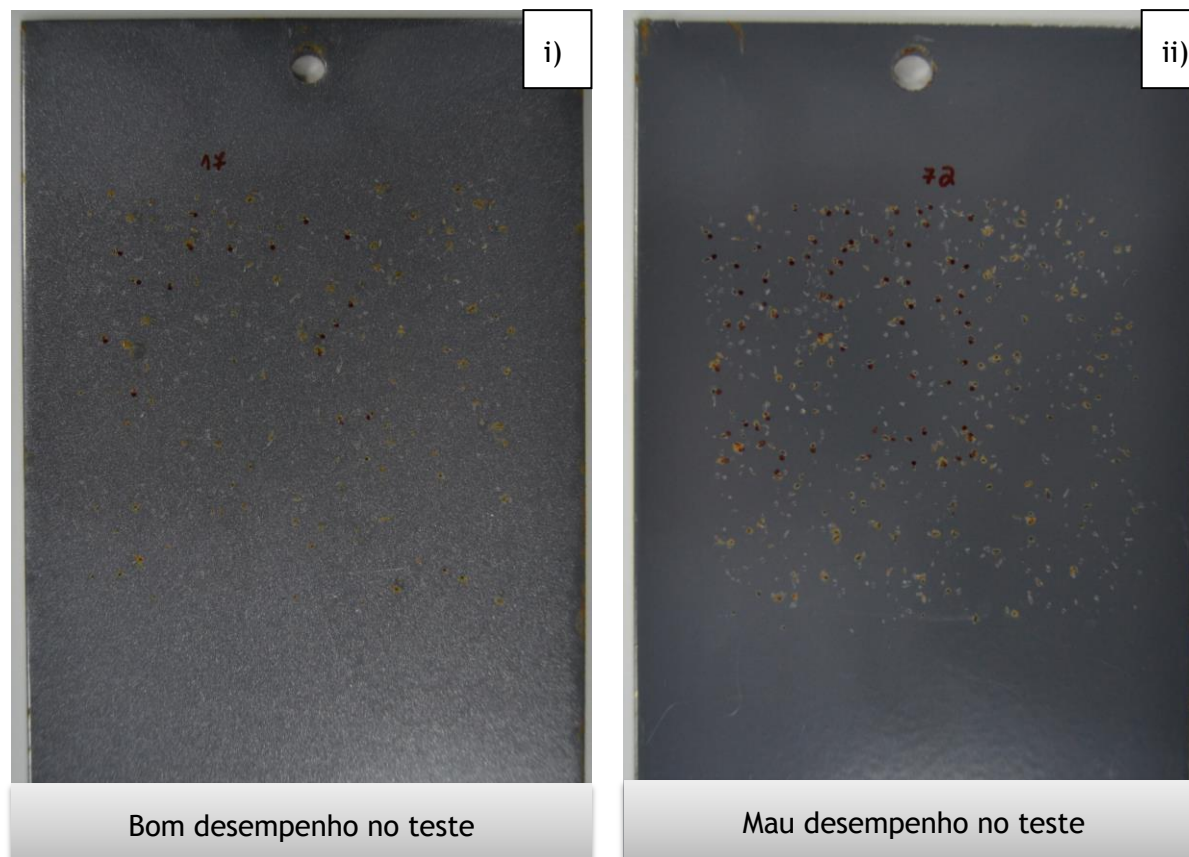


Figura J1- Provetes do teste de resistência à projeção de gravilha-i) carga B.4+A.1; ii) carga C.2

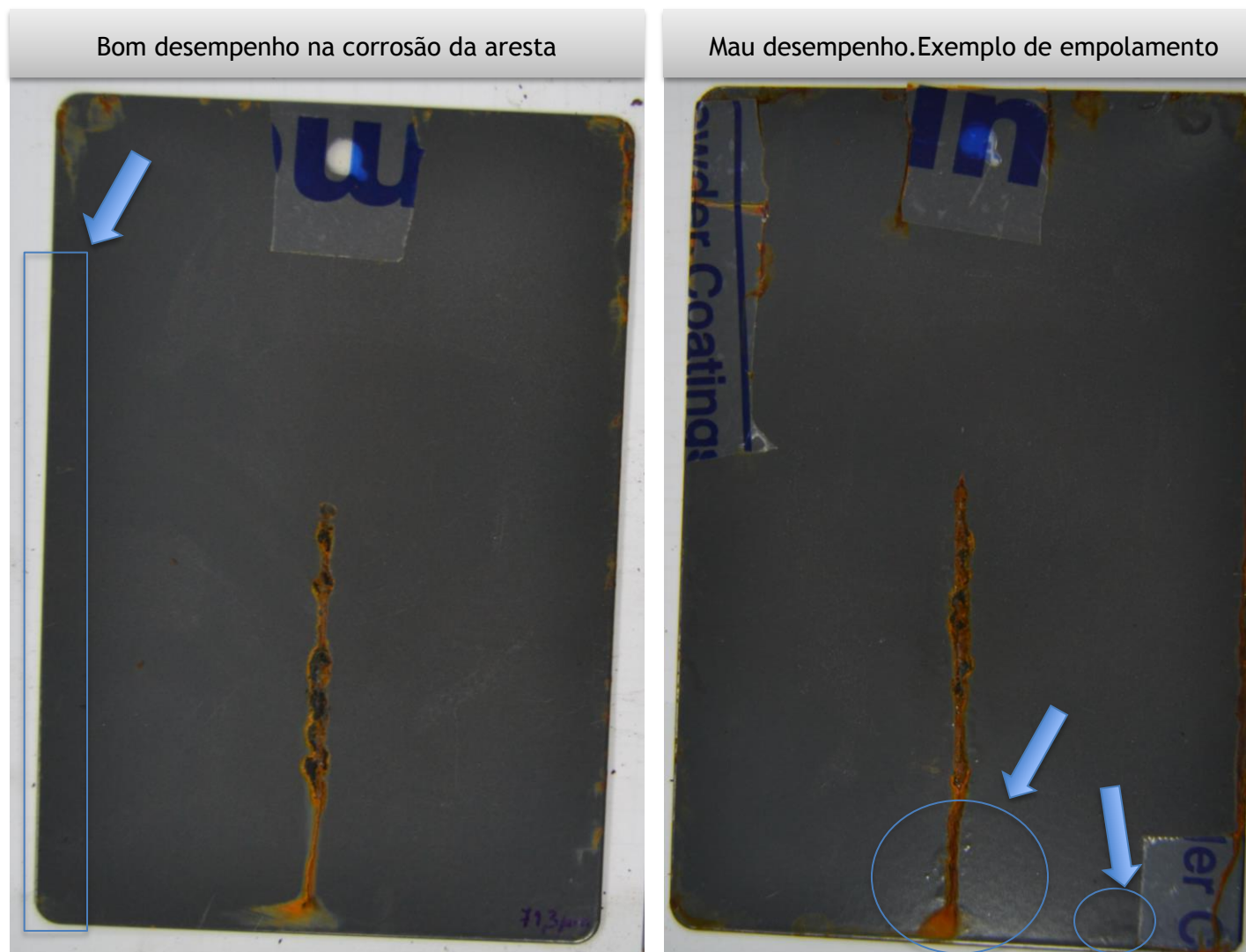


Figura J2 - Provete dos ensaios sujeitos a nevoeiro salino neutro - i) carga C.2; ii) carga C.4

Anexo K Pigmentos termocrômicos



Figura K1 - Provetes I e II. I) Temperatura ambiente; II) Temperatura -18°C